Jodderivate der N-Alkylaldoxime.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

vorgelegt von

Hugo Boßelmann

aus **Darmstadt.**

...CAD.
...OD.BAT.
BIBL.

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1910.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Beckmann und **Hantzsch.**

Leipzig, den 26. Mai 1910.

Der Procancellar.

Rohn.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. E. Beckmann,

der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab, sage ich auch an dieser Stelle für das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank.

Zu besonderem Dank bin ich auch

Herrn Privatdozent Dr. phil. P. Waentig

für das dieser Arbeit jederzeit entgegengebrachte Interesse verpflichtet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546813_0070

Inhalt.

Seite

Einleitung 9

Hydroperjodide 11

a) Darstellung der Jodkörper des Benzaldoxim-N-benzyläthers . 11

b) Darstellung der Jodkörper des Benzaldoxim-N-methyläthers . 16

c) Darstellung der Jodkörper des Benzaldoxim-N-phenyläthers . 21

d) Versuche zum quantitativen Nachweis des Jodwasserstoffs in den Jodkörpern 25

Jodhydrate 32

a) Darstellung der Jodhydrate des Benzaldoxim-N-benzyläthers 32

b) Darstellung der Jodhydrate des Benzaldoxim-N-methyläthers 34

c) Darstellung der Jodhydrate des Benzaldoxim-N-phenyläthers 36

d) Einwirkung von Jod auf die Jodhydrate des Benzaldoxim-N-benzyl-, -methyl- und -phenyläthers 38

Perjodide 43

a) Darstellung des Perjodkörpers des Benzaldoxim-N-phenyläthers 44

b) Darstellung des Perjodkörpers des Benzaldoxim-N-methyläthers 47

c) Darstellung des Perjodkörpers des Benzaldoxim-N-benzyläthers 48

d) Nachweis der Perjodide in Lösung 51

Molekulargewichtsbestimmungen der Jodkörper 55

Zusammenfassung 62

Einleitung.

Bei Versuchen, Jod als umlagerndes Reagens auf N-Äther[1]) einwirken zu lassen, erhielten Beckmann und Schultz[2]) wider Erwarten Jodadditionsprodukte, die sich durch charakteristische Färbungen auszeichneten, aber noch nicht in der nötigen Reinheit dargestellt werden konnten, um eine allgemeine Formel aufzustellen. Später gelang dies Beckmann und Ebert[3]) an einer großen Reihe von Jodkörpern, für die durch Jodbestimmungen nach Carius festgestellt wurde, daß sie auf 2 Moleküle N-Äther entweder 3 oder 5 Atome Jod enthielten, was mit verschwindenden Ausnahmen zutraf. Zu gleicher Zeit wurden Versuche ausgeführt, das Jod, das nur locker gebunden schien, titrimetrisch mit Natriumthiosulfat zu bestimmen; doch stimmten die auf diese Weise erhaltenen Resultate unter sich schlecht und mit den nach Carius erhaltenen Werten überhaupt nicht überein. Es war daher anzunehmen, daß Jod nicht nur als solches, sondern noch in anderer Form in den Jodkörpern addiert sein müsse, und, da wässrige Thiosulfatlösung nach Wegnahme des Jods aus den Jodkörpern sauer reagierte, lag die Vermutung nahe, daß neben Jod als solchem noch Jodwasserstoff angelagert sei. Diese Annahme wurde durch Versuche von Beckmann und Netscher[4]) bestätigt; sie fanden, daß bei den Jodkörpern des Benzaldoxim-N-methyl-

---

[1]) Die N-Alkylaldoxime ($R \cdot CH{=}N \cdot R_1$, mit O) werden kurzweg als N-Äther bezeichnet.

[2]) Schultz, Inaug.-Diss., Leipzig 1900.

[3]) Ebert, Inaug.-Diss., Leipzig 1902.

[4]) Netscher, Inaug.-Diss., Leipzig 1906.

äthers von den addierten Jodatomen das eine als HJ im Molekül enthalten ist.

War hiermit auch die Differenz der Jodbestimmungen, die Beckmann und Ebert, je nachdem sie den Jodgehalt nach Carius oder titrimetrisch feststellten, entgegengetreten war, erklärt, so erschien es doch wünschenswert, die bis dahin gewonnenen Erfahrungen auf weitere Beispiele zu übertragen und zu versuchen, einen Einblick in den Verlauf der Additionsreaktion zu gewinnen, die sich als komplizierter herausgestellt hatte, als man ursprünglich annehmen konnte. Es wurden Versuche mit dem Benzaldoxim-N-benzyl-methyl- und -phenyl-äther (im weiteren Verlauf der Arbeit häufig kurzweg als Benzyl-, Methyl- und Phenyl-N-äther bezeichnet) ausgeführt, die im folgenden mitgeteilt sind.

Zunächst kam es darauf an, die Jodkörper der drei zur Untersuchung herangezogenen N-Äther, die teilweise schon früher erhalten worden waren, ihrer Zusammensetzung nach festzulegen und sie nach ihren Eigenschaften näher zu charakterisieren; sie wurden sämtlich als Hydroperjodide erkannt.

Hydroperjodide.

a) Darstellung der Jodkörper des Benzaldoxim-N-benzyläthers.

Der N-Äther wurde in der von Behrend und Leuchs[1]) angegebenen Weise dargestellt und durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin rein erhalten vom Fp. 81—82°.

Wenn man N-Äther und Jod in nicht zuviel Benzol[2]) gelöst aufeinander einwirken ließ, schlug die rote Farbe des gelösten Jods sofort in braun um und alsbald schied sich ein Jodadditionsprodukt ölig ab, das nach einiger Zeit in den kristallinischen Zustand überging. Je nach dem angewandten Mengenverhältnis wurde der bereits von Beckmann und Ebert dargestellte rotbraune Jodkörper erhalten vom Fp. 112°,[3]) oder ein bis jetzt noch nicht dargestellter vom Fp. 88°, der dunkelviolett gefärbt war. Der erstere enthielt auf 2 Moleküle N-Äther 3 Atome Jod, die Analyse des letzteren ergab auf 2 Moleküle N-Äther 5 Atome Jod. In bezug auf die Darstellungsweise dieser beiden Jodkörper wurde festgestellt, daß der niedriger jodhaltige entsteht, wenn weniger Jod, als dem Verhältnis 2 Mol. N-Äther zu 3 Atomen Jod entspricht, angewandt wird, der höher jodhaltige bei einem Überschuß von Jod. Ließ man die theoretischen Mengen 2 Moleküle N-Äther und 3 Atome Jod aufeinander einwirken, erhielt man bereits das höher jodhaltige Produkt. Temperaturerhöhung schien die Bildung des 88°-

[1]) Ann. d. Chem. **257**, 216 (1890).

[2]) Versuche mit Angabe der angewandten Konzentrationen werden auf S. 16 mitgeteilt.

[3]) Beckmann und Ebert geben 108—109° an.

Körpers zu begünstigen. Es gelang selbst bei einem Unterschuß an Jod, wenn die Lösung zu Anfang auf dem Wasserbad erhitzt und dann rasch abgekühlt wurde, das höher jodhaltige Produkt zu isolieren, das allerdings, wenn nicht von der Mutterlauge, die zweifellos noch freien N-Äther enthielt, getrennt wurde, nach längerem Stehen in den Jodkörper vom Fp. 112° überging. Übereinstimmend hiermit wurde gefunden, daß sich der Jodkörper vom Fp. 88°, wenn man ihn mit freiem N-Äther in Benzol gelöst überschichtet, in den 112°-Jodkörper überführen läßt, und daß man umgekehrt von dem 112°-Jodkörper durch Zusatz von Jodbenzollösung zu dem höher jodhaltigen gelangen kann. Als Lösungsmittel bei der Darstellung der Jodkörper wurde außer Benzol auch Toluol angewandt; doch unterschieden sich die in diesem Lösungsmittel erhaltenen Jodkörper in nichts von den in Benzol erhaltenen, auch wenn tiefe Temperaturen angewandt wurden.

Die Jodkörper lösten sich leicht in Chloroform; in Benzol, Toluol, Ligroin, Petroläther und Äther waren sie kaum löslich. Aus Äthylbromid konnten sie umkristallisiert werden, am besten im Vakuumexsikkator. Hierbei wurde die Erfahrung gemacht, daß beim Umkristallisieren des höher jodhaltigen Körpers vom Fp. 88° zuerst eine geringe Menge des 112°-Jodkörpers erhalten wurde und erst zum Schluß der reine 88°-Jodkörper sich ausschied. Diese Eigenschaft schien bedingt zu sein durch die weitgehende Dissoziation des höher jodhaltigen Produkts, das erst, wenn die durch Verdunsten des Lösungsmittels hervorgerufene Erhöhung der Jodkonzentration das Gleichgewicht zu seinen Gunsten verschoben hatte, zur Ausscheidung kommen konnte. Daß sich der 88°-Jodkörper und der 112°-Jodkörper durch fraktionierte Kristallisation aus Äthylbromid trennen ließen, ist hiernach leicht zu verstehen. In den meisten Fällen erwies sich jedoch ein Umkristallisieren als überflüssig, da die Jodkörper nach dem Abpressen auf Ton und Befeuchten mit Benzol schon genügend rein erschienen. Die Jodkörper durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Benzol oder

Ligroin zu reinigen, erwies sich als unzweckmäßig, da hierbei stets Jod abdissoziierte, was sich bei dem höher jodhaltigen Körper besonders auffällig zeigte. Durch wässrige Thiosulfatlösung wurde die Chloroformlösung der Jodkörper entfärbt; die Thiosulfatlösung selbst nahm saure Reaktion an, wodurch es wahrscheinlich wurde, daß, wie in dem von Beckmann und Netscher behandelten Fall des Benzaldoxim-N-methyläthers, ein Teil des Jods als Jodwasserstoff addiert war.

Anlehnend an die Methoden von Beckmann und Netscher wurden Jodbestimmungen ausgeführt, durch die sowohl der Gesamtjodgehalt der Jodkörper titrimetrisch festgestellt werden konnte, als auch der Gehalt an Perjod, d. h. dem Jod, welches als solches addiert ist, im Gegensatz zu dem als Jodwasserstoff angelagerten. Zur Bestimmung des Gesamtjods wurde der Jodkörper in wässrigem Alkohol gelöst und die Lösung tropfenweise mit verdünnter schwefliger Säure bis zur Entfärbung versetzt; ohne die geringe Menge überschüssiger schwefliger Säure durch Erwärmen zu entfernen, um Verluste an Jodwasserstoff zu verhindern, wurde nach Ansäuern mit Salpetersäure nach Volhard titriert.

Bei der Bestimmung des Perjods wurde folgendermaßen verfahren: Die stark abgekühlte Chloroformlösung des Jodkörpers wurde mit einem Überschuß von $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung durchgeschüttelt und das überschüssige Thiosulfat, ohne vom Chloroform zu trennen, mit $\frac{n}{10}$ Jodlösung nach Zusatz von etwas Stärke bis zur ersten Blaufärbung zurücktitriert.[1])

Die Bestimmung des Perjods und Jodwasserstoffs nebeneinander in einer Substanz geschah nach der von Beckmann und Netscher gegebenen Vorschrift. Die Chloroformlösung des Jodkörpers wurde mit Wasser durchgeschüttelt und nach Trennung der beiden Schichten das im Chloroform enthaltene Perjod mit $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung titriert, das

[1]) Die Blaufärbung verschwindet mit der Zeit wieder, indem das überschüssige Jod durch den hydrolytisch gespaltenen N-Äther reduziert wird.

als Jodwasserstoff in der wässrigen Lösung vorhandene Jod nach Volhard bestimmt. Doch ist diese Methode nicht ganz einwandfrei, indem beim Ausschütteln der Chloroformlösung mit Wasser teilweise Selbstreduktion des Perjods stattfindet, eine Eigenschaft der Jodkörper, auf die an anderer Stelle noch zurückzukommen ist, und die auch bei den gewonnenen Analysenresultaten zum Ausdruck kommt. Die Methode wurde aus diesem Grunde späterhin nicht mehr ausgeführt.

Jodbestimmungen
des rotbraunen Jodkörpers vom Fp. 112°.

a) Gesamtjod.

Angewandte Substanz g	0,1554	0,0940	0,2231
ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$	5,80	3,44	8,25
Gefunden % Jod	47,39	46,47	46,98

b) Perjod.

Angewandte Substanz g	0,1990
ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$	4,87
Gefunden % Jod	31,07

c) Perjod und Jodwasserstoff nebeneinander.

Angewandte Substanz g	0,3090	
ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$	7,12	
% Perjod		29,26
ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$	4,16	
% HJ		17,09
Gefunden Gesamtjod %		46,35

Berechnet auf 2 Moleküle N-Äther + 3 Atome Jod, von denen das eine als HJ vorhanden ist.

Perjod	31,62 %
HJ	15.81 %
Gesamtjod	47,43 %.

Jodbestimmungen
des dunkelvioletten Jodkörpers vom Fp. 88°.

a) Gesamtjod.

Angewandte Substanz g	0,2090	0,2118
ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$	9,85	9,91
Gefunden % Jod	59,81	59,38

b) Perjod.

Angewandte Substanz g	0,2118	0,2007
ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$	7,94	7,54
Gefunden % Jod	47,60	47,70

c) Perjod und Jodwasserstoff nebeneinander.

Angewandte Substanz g	0,2331	
ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$	8,43	
% Perjod		45,92
ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$	2,45	
% HJ		13,35
Gefunden Gesamtjod %		59,27

Berechnet auf 2 Moleküle N-Äther + 5 Atome Jod, von denen das eine als HJ vorhanden ist.

Perjod	48,05 %
HJ	12,01 %
Gesamtjod	60,06 %.

Da es nicht ausgeschlossen schien, noch höher jodhaltige Additionsprodukte darzustellen, wurden Versuche angestellt, bei denen die Menge des angewandten Jods sukzessive gesteigert wurde; die Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

N-Äther + Jod = Mengenverhältnis	Lösungsmittel	Jodkonzentration %	Fp. des Jodkörpers	Gesamt-Jod %	Perjod %
0,63 g + 0,4 g = 2 Mol. : 2 Atom.	10 ccm Benzol	4	111°	48,43	31,07
				47,02	
0,63 g + 0,57 g = 2 Mol. : 3 Atom.	15 „ „	3,8	89°	59,58	46,06
				58,80	46,70
0,63 g + 0,94 g = 2 Mol. : 5 Atom.	20 „ „	4,7	90°	59,07	47,70
				59,05	
0,63 g + 1,33 g = 2 Mol. : 7 Atom.	20 „ „	6,6	88½°	60,17	47,78
				59,48	47,31
0,63 g + 1,33 g = 2 Mol. : 7 Atom.	40 „ Toluol	3,3	88½°	59,58	—
0,63 g + 1,71 g = 2 Mol. : 9 Atom.	40 „ Benzol	4,3	88°	60,15	—
0,21 g + 0,82 g = 2 Mol. : 13 Atom.	15 „ „	5,5	90°	60,26	46,99

Die Versuche zeigen, daß selbst bei beträchtlicher Steigerung der angewandten Jodmenge keine höher jodhaltigen Additionsprodukte erhalten werden können und belegen zugleich noch einmal die Zusammensetzung der beiden Jodkörper des Benzaldoxim-N-benzyläthers, für die hiernach folgende Formeln aufgestellt werden können:

$$[C_6H_5CH\!-\!NCH_2C_6H_5]_2 \cdot HJ \cdot J_2$$
$$\diagdown O \diagup$$

für den rotbraunen Jodkörper vom Fp. 112°

$$[C_6H_5CH\!-\!NCH_2C_6H_5]_2 \cdot HJ \cdot J_4$$
$$\diagdown O \diagup$$

für den dunkelvioletten Jodkörper vom Fp. 88°.

b) Darstellung der Jodkörper des Benzaldoxim-N-methyläthers.

Der N-Äther wurde in der von Beckmann und Netscher angegebenen Weise dargestellt aus Benzaldehyd und salzsaurem β-Methylhydroxylamin. Nach Umkristallisieren aus Ligroin wurde der N-Äther rein erhalten vom Fp. 84°.

Die Jodadditionsprodukte des Benzaldoxim-N-methyläthers wurden erhalten, wenn man N-Äther und Jod in Benzol oder Toluol gelöst auf einander einwirken ließ. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels (die Anfangskonzentration des Jods betrug etwa 2—5%) schieden sich alsdann Jodadditionsprodukte aus. Je nach den angewandten Jodmengen war auch der Jodgehalt der erhaltenen Jodkörper verschieden. Wurde N-Äther im Überschuß, d. h. mehr als dem Verhältnis von 2 Molekülen N-Äther auf 3 Atome Jod entspricht, angewandt, so wurde ein rotbrauner Jodkörper, der offenbar mit dem von Beckmann und Netscher beschriebenen identisch war, erhalten, der allerdings etwas höher, statt bei 118° bei 121°, scharf schmolz. Bei seiner Bildung wurde die eigentümliche Beobachtung gemacht, daß grünschwarze Zwischenprodukte auftraten, die nach vorgenommenen Analysen höher jodhaltig waren und deren Schmelzpunkt tiefer lag. Die Annahme, daß es sich hierbei um Perjodkörper, analog den später erhaltenen, handle, in denen alles Jod als solches gebunden ist, wurde nicht bestätigt gefunden; vielmehr konnte nach Ausschütteln ihrer Chloroformlösung mit wässrigem Thiosulfat Jodwasserstoff nachgewiesen werden. Erst nach Bildung des grünschwarzen Zwischenproduktes (siehe weiter unten) wurde der rotbraune Jodkörper erhalten, in welchen die grünen Kristalle allmählich zu zerfallen schienen. Der Jodkörper vom Fp. 121° enthielt auf 2 Moleküle N-Äther 3 Atome Jod; die Kristalle erschienen unter dem Mikroskop als lang gestreckte Rechtecke und waren gelbgrün durchsichtig.

Zu höher jodhaltigen Additionsprodukten gelangte man, wenn man unter Beibehaltung des Verhältnisses von Jod zum Lösungsmittel die Menge des angewandten Jods sukzessive steigerte, wobei die Erfahrung gemacht wurde, daß je größer die angewandte Jodmenge war, desto höher auch der Jodgehalt der erhaltenen Additionsprodukte gefunden wurde. Die Versuche wurden, um Konzentrations-

änderungen durch Verdunsten des Lösungsmittels zu vermeiden, in geschlossenen Gefäßen ausgeführt und sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

N-Äther + Jod = Mengenverhältnis	Lösungsmittel	Jodkonzentration %	Fp. des Jodkörpers	Gesamt-Jod %
0,2 g + 0,28 g = 2 Mol.: 3 Atom.	19 ccm Benzol	1,5	91°	59,07
0,2 g + 0,47 g = 2 Mol.: 5 Atom.	31 „ Toluol	1,5	91—92°	65,00
0,2 g + 0,47 g = 2 Mol.: 5 Atom.	31 „ Benzol	1,5	—	65,20
0,2 g + 0,66 g = 2 Mol.: 7 Atom.	44 „ „	1,5	93°	68,67
				69,10
0,2 g + 0,84 g = 2 Mol.: 9 Atom.	56 „ „	1,5	93°	69,71

Es geht aus der Tabelle hervor, daß der Jodgehalt der Additionsprodukte einen Grenzwert erreicht, der die Zusammensetzung des höchstjodhaltigen Jodkörpers angibt, für welchen auf 2 Moleküle N-Äther 5 Atome Jod festgestellt wurden. Die Jodaddition schien im Falle des Benzaldoxim-N-methyläthers nicht so leicht von statten zu gehen, wie bei dem entsprechenden Benzyl-N-äther. Ließ man die theoretischen Mengen, 2 Moleküle N-Äther auf 3 Atome Jod, einwirken, so gelangte man wohl zu einem höher jodhaltigen Produkt, als dem Verhältnis 2:3 entspricht, aber nicht wie beim Benzyl-N-äther zum 2:5-Jodkörper, auch dann nicht, wenn man in konzentrierter Lösung arbeitete, was die Bildung höher jodhaltiger Produkte zu begünstigen schien. Der 2:5-Körper konnte erst bei einem größeren Überschuß an Jod erhalten werden.

Sein Schmelzpunkt war nicht scharf und lag bei 90—94°, in einem Fall wurde sogar $87^1/_2{}^0$ festgestellt. Auffallender Weise trat er in verschiedenen Farben auf: es wurden bronzegrüne, violette, schwarze und endlich stahlblaue Kristalle erhalten, ohne daß für ihre Darstellung bestimmte Versuchsbedingungen hätten festgestellt werden können. Auch wurde die Beobachtung gemacht, daß die Modifikationen ineinander übergingen, indem sie ihre Farbe wechselten; am beständigsten schienen die stahlblauen Jodkörper zu

sein. Sämtliche Präparate zeigten starken Oberflächenglanz und erschienen unter dem Mikroskop als mehr oder weniger dunkelrotbraun durchsichtige, unregelmäßige Prismen. Die Tatsache, daß sie auch in fein gepulvertem Zustand verschiedene Farbe zeigten, scheint gegen die Annahme zu sprechen, daß es sich um Oberflächenfarben handle.

Die bei der Darstellung des 2:3-Jodkörpers als Zwischenprodukte erhaltenen Jodkörper und die bei den Versuchen der Darstellung des 2:5-Körpers bei nicht ausreichender Jodmenge erhaltenen sind wahrscheinlich als Mischungen des 2:3- und 2:5-Jodkörpers anzusehen. Dasselbe dürfte auch der Fall sein für den von Beckmann und Netscher dargestellten Jodkörper vom Fp. 92°, für welchen auf 2 Moleküle N-Äther 4 Atome Jod angenommen wurden. Die Analysen dieser Jodkörper ergaben sämtlich Werte, die zwischen den für den 2:3- und 2:5-Körper festgestellten lagen.

Die Jodkörper des Benzaldoxim-N-methyläthers waren leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in Toluol, Benzol, Ligroin, Petroläther und Äther. Wässriger Thiosulfatlösung erteilten sie saure Reaktion. Es war deshalb notwendig, den Gehalt an Perjod und Jodwasserstoff festzustellen, wie es Beckmann und Netscher schon getan hatten. Die Bestimmung des Gesamtjods und des Perjods wurde in der bei den Benzyl-N-äther-Jodkörpern beschriebenen Weise ausgeführt. Die Differenz beider Bestimmungen ergab den Gehalt an Jodwasserstoff.

Die Jodkörper wurden nach Abpressen auf Ton und Befeuchten mit Benzol oder Toluol genügend rein erhalten und brauchten zur Jodbestimmung nicht umkristallisiert zu werden.

Jodbestimmungen
des rotbraunen Jodkörpers vom Fp. 121°.

a) Gesamtjod.

Angewandte Substanz g	0,2058	0,2993
ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$	9,39	13,69
Gefunden % Jod	57,93	58,08

b) Perjod.

Angewandte Substanz g	0,2507	0,2312
ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$	7,65	6,98
Gefunden % Jod	38,74	38,33

Berechnet auf 2 Moleküle N-Äther + 3 Atome Jod, von denen das eine als HJ vorhanden ist.

Perjod 39,00 %
HJ 19,50 %
Gesamtjod 58,50 %.

Jodbestimmungen des Jodkörpers vom Fp. 90—94°.

a) Gesamtjod mit Angabe des Schmelzpunkts und der Farbe der Präparate.

Fp.	94°	87½°	90–92°	94½°	94½°	90–91°	93°
Farbe	stahlblau?	stahlblau	stahlblau	violett	violett	schwarz	bronzegrün
Angewandte Substanz g	0,1080	0,3075	0,2433	0,1410	0,1675	0,1647	0,1549
ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$	5,90	16,97	13,38	7,67	9,13	8,91	8,49
Gefunden % Jod	69,36	70,07	69,83	69,11	69,21	68,69	69,59

b) Perjod.

Angewandte Substanz g	0,1173	0,1880	0,2108	0,1651
ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$	5,07	8,15	9,04	7,10
Gefunden % Jod	54,88	55,04	54,45	54,60

Berechnet auf 2 Moleküle N-Äther + 5 Atome Jod, von denen das eine als HJ vorhanden ist.

Perjod 56,13 %
HJ 14,03 %
Gesamtjod 70,16 %.

Für die beiden Jodkörper des Benzaldoxim-N-methyläthers lassen sich auf Grund der angegebenen Analysenresultate folgende Formeln aufstellen:

$$[C_6H_5CH—NCH_3]_2 \cdot HJ \cdot J_2$$
$$\backslash O /$$

für den rotbraunen Jodkörper vom Fp. 121°.

$$[C_6H_5CH—NCH_3]_2 \cdot HJ \cdot J_4$$
$$\backslash O /$$

für den in verschiedenen Farben auftretenden Jodkörper vom Fp. 90—94°.

c) Darstellung der Jodkörper des Benzaldoxim-N-phenyläthers.

Der N-Äther wurde aus Phenylhydroxylamin und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung hergestellt und zeigte nach Umfällen aus Benzol mit Ligroin den Fp. 112°.[1])

Vom Phenyl-N-äther konnte nur ein den bei dem Benzyl- und Methyl-N-äther beschriebenen analoger Jodkörper dargestellt werden, der auf 2 Moleküle N-Äther 3 Atome Jod enthielt. Wenn man die Menge des angewandten Jods über dieses Verhältnis hinaus steigerte, schien allerdings noch mehr Jod addiert zu werden, es bildeten sich hierbei jedoch schwarze Schmieren, die nicht fest zu erhalten waren und aus denen Kristalle nicht isoliert werden konnten. Wurden die theoretischen Mengen, auf 2 Moleküle N-Äther 3 Atome Jod, oder auch weniger angewandt, so schied sich aus der Benzol- oder Toluollösung der 2:3-Jodkörper aus, der nach dem Umkristallisieren aus Äthylbromid bei ca. 107° schmolz. Merkwürdigerweise trat er in zwei verschiedenen Modifikationen auf. Für gewöhnlich wurden grüne-bronzegrüne Kristalle erhalten; in zwei Fällen schieden sich jedoch braunrote Kristalle aus, ohne daß die Versuchsbedingungen geändert worden wären. Die Zusammensetzung der grünen und roten Jodkörper war die gleiche, sie enthielten beide auf 2 Moleküle N-Äther 3 Atome Jod. Der

[1]) Nach früheren Versuchen Fp. 108—109°.

Farbenunterschied trat auch dann noch deutlich hervor, wenn sich die Jodkörper in fein gepulvertem Zustand befanden, sodaß Oberflächenfärbungen ausgeschlossen schienen. Der rote Jodkörper ist offenbar identisch mit dem von Beckmann und Ebert beschriebenen, die stets diese Modifikation erhielten, während bei den vorliegenden Untersuchungen der rote Jodkörper sich nur ausnahmsweise direkt ausschied, obwohl unter denselben Bedingungen gearbeitet wurde.[1]) Schließlich konnte der rote Jodkörper mit einiger Sicherheit erhalten werden, wenn man den grünen in Äthylbromid löste und beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels mit roten Kristallen impfte. Konnte man so von dem grünen zu dem roten Jodkörper gelangen, so war es umgekehrt auch möglich, aus einer Lösung von roten Kristallen in Äthylbromid durch Impfen mit grünen den grünen Jodkörper zu erhalten. Außer durch ihre Farbe unterschieden sich die beiden Modifikationen auch durch ihren Kristallhabitus; der grüne Jodkörper kristallisierte in Nadeln, der rote in Tafeln; unter dem Mikroskop ließen sich beide Kristallformen sehr wohl unterscheiden. Im Schmelzpunkt zeigten sie keine Differenz und gaben zusammengeschmolzen auch keine wesentliche Schmelzpunktserniedrigung. Doch ist auf die Schmelzpunktsbestimmung nicht allzuviel Wert zu legen, da gerade beim Phenyl-N-äther-Jodkörper sich der Schmelzpunkt als sehr unsicheres Charakteristikum herausstellte, indem er von der Art und Weise des Erhitzens abhängig war und, auch wenn man dieselben Bedingungen eingehalten zu haben glaubte, noch beträchtlich differierte; er schwankte zwischen 102 und 107°. Da das Schmelzen, wie auch bei den früher beschriebenen Jodkörpern, unter Zersetzung eintrat, sind die Schmelzpunktsdifferenzen wohl auf diesen Umstand zurückzuführen.

Die Jodkörper des Phenyl-N-äthers zeigten die den Jodkörpern im allgemeinen zukommenden Eigenschaften.

[1]) Vgl. S. 39 und 41.

Sie waren löslich in Chloroform, unlöslich in Benzol, Toluol, Ligroin, Petroläther und Äther und konnten, wie schon oben erwähnt, aus Äthylbromid umkristallisiert werden. Wässriger Thiosulfatlösung erteilten sie nach Entfärbung ihrer Chloroformlösung saure Reaktion, was auf das Vorhandensein von Jodwasserstoff im Molekül hinwies. Es mußte daher neben dem Gesamtjodgehalt der Jodkörper auch ihr Perjodgehalt festgestellt werden.

Bei der Bestimmung des Gesamtjods in der bei den Benzyl-N-äther-Jodkörpern angegebenen Weise wurde die Beobachtung gemacht, daß Rotfärbungen auftraten, deren Ursache nicht näher untersucht wurde, die aber zweifellos auf die Anwesenheit der organischen Substanz in der wässrigen alkoholischen Lösung zurückzuführen waren. Da die Rotfärbungen ein genaues Titrieren nach Volhard unmöglich machten, mußte die organische Substanz aus der Lösung entfernt werden. Die Bestimmung des Gesamtjods wurde daher folgendermaßen ausgeführt:

Die Chloroformlösung des Jodkörpers wurde mit einer stark verdünnten schwefligen Säure entfärbt und darauf die Chloroformschicht, die die organische Substanz enthielt, durch ein nasses Filter abgetrennt. Die wässrige Lösung konnte hierauf nach Zusatz von Salpetersäure nach Volhard titriert werden.

Die Bestimmung des Perjods verlief glatt nach der bei den Benzyl-N-äther-Jodkörpern beschriebenen Methode. Die Differenz beider Bestimmungen gab den Gehalt an Jodwasserstoff an.

Jodbestimmungen
des grünen Jodkörpers vom Fp. 102—107°.

a) Gesamtjod.

Angewandte Substanz g	0,1415	0,1845	0,1494
ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$	5,48	7,17	5,78
Gefunden % Jod	49,17	49,34	49,12

b) Perjod.

Angewandte Substanz g	0,1771	0,2490
ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$	4,46	6,44
Gefunden % Jod	31,98	32,84

Jodbestimmungen
des roten Jodkörpers vom Fp. 102—107°.

a) Gesamtjod.

Angewandte Substanz g	0,2077
ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$	7,95
Gefunden % Jod	48,57

b) Perjod.[1])

Angewandte Substanz g	0,2955
ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$	7,78
Gefunden % Jod	33,43

Berechnet auf 2 Moleküle N-Äther + 3 Atome Jod, von denen das eine als HJ vorhanden ist.

Perjod 32,76%
HJ 16,38%
Gesamtjod 49,14%.

Für die Jodkörper des Benzaldoxim-N-phenyläthers ist auf Grund der angegebenen Analysenresultate folgende Formel aufzustellen:

$$[C_6H_5CH\underset{\diagdown O \diagup}{}NC_6H_5]_2 \cdot HJ \cdot J_2$$

für den grünen und roten Jodkörper vom Fp. 102—107°.

[1]) Diese Bestimmung wurde mit einem synthetisch dargestellten Präparat ausgeführt. Vergl. S. 39 und 41.

d) Versuche zum quantitativen Nachweis des Jodwasserstoffs in den Jodkörpern.

Beim Lösen des grünen Phenyl-N-äther-Jodkörpers in Alkohol wurde die Beobachtung gemacht, daß sich die zuerst dunkelbraune Lösung allmählich von selbst entfärbte, ohne daß ein Reduktionsmittel zugegeben worden wäre. Da man indes als solches den oxydationsfähigen Alkohol ansehen konnte, wurde bei einem weiteren Versuch der Alkohol durch das indifferentere Chloroform ersetzt. Der Jodkörper wurde in Chloroform gelöst und die Lösung mit Wasser durchgeschüttelt, wobei die anfangs rötbraune Chloroformschicht fast momentan eine rosarote Färbung annahm und, wenn man genügend lang schüttelte, ganz entfärbt wurde, während das Jod in der wässrigen Schicht als Jodwasserstoff nachgewiesen werden konnte. Ganz analog verlief der Versuch auch mit Tetrachlorkohlenstoff, worin die Jodkörper allerdings nur sehr wenig löslich waren, sodaß man nur schwach gefärbte Lösungen erhielt. Die Reduktion des Jods mußte zweifellos auf Kosten eines Teils der organischen Substanz des Jodkörpers stattgefunden haben und durch die Gegenwart des Wassers verursacht worden sein.

In Zusammenhang hiermit schien die Eigenschaft der Jodkörper zu stehen, in gelöstem Zustand dissoziiert zu sein, worauf schon an früherer Stelle hingewiesen worden ist. Diese Eigenschaft der Jodkörper konnte für Nitrobenzol als Lösungsmittel durch später zu besprechende Molekulargewichtsbestimmungen bewiesen werden; bei Chloroform ließen andere Beobachtungen darauf schließen, daß auch in diesem Lösungsmittel Dissoziation der Jodkörper stattfindet. Nach den von Beckmann zuerst und neuerdings wieder von Waentig[1]) ausgesprochenen Ansichten kommt die braune Farbe solchen Jodlösungen zu,

[1]) Waentig, Über den Zustand des gelösten Jods. (Habilitationsschrift.) Leipzig 1909.

die das Jod gebunden enthalten, sei es nun an das Lösungsmittel selbst oder an einen zweiten gelösten Körper, während in den rotvioletten Lösungen vorwiegend freies Jod anzunehmen ist. Hiermit stimmt überein, daß die Jodkörper, wie schon zu Anfang gesagt, in Chloroform mit brauner Farbe gelöst sind. Wurde eine solche Chloroformlösung jedoch stark verdünnt, so ging der braune Farbton immer mehr zurück und man erhielt schließlich eine rosarote Lösung, in der sich nach dem Vorausgehenden alles Jod in ungebundenem Zustand befinden mußte, d. h. der Jodkörper war bei der starken Verdünnung vollständig dissoziiert. Dasselbe ließ sich auch erreichen, wenn man eine geeignet konzentrierte Chloroformlösung des Jodkörpers erwärmte, ein Prozeß, der auch rückwärts verlief, indem die erwärmte rosarote Chloroformlösung beim Abkühlen wieder ihre alte braune Farbe annahm.

Konnte man hieraus schließen, daß die Jodkörper schon in reinem Chloroform bis zu einem gewissen Grade dissoziiert sind, so war es wohl erklärlich, daß die Gegenwart von Wasser die Dissoziation soweit förderte, daß die braune Farbe der Chloroformlösung beim Durchschütteln mit Wasser sofort in rot umschlug. Und wenn man weiter annahm, daß durch Hydrolyse der N-Äther in Benzaldehyd und Phenylhydroxylamin gespalten wurde, wofür Anzeichen vorhanden waren, so lag es nahe, den reduzierenden Eigenschaften des Phenylhydroxylamins die gänzliche Entfärbung der Chloroformlösung zuzuschreiben.

War somit auch für die intramolekulare Reduktion des gelösten Jodkörpers bei Gegenwart von Wasser eine ausreichende Erklärung gefunden worden, so erschwerte diese beim Phenyl-N-äther zuerst beobachtete und beim Benzyl- und Methyl-N-äther wenn auch in beschränkterem Maße wiederkehrende Erscheinung den Nachweis des Jodwasserstoffs in den Jodkörpern doch ganz beträchtlich. Zur Bestimmung des Perjods oder besser zum Nachweis des als Jodwasserstoff addierten Jods hatte wässrige

Thiosulfatlösung gedient, die nach Entfärbung der Chloroformlösung der Jodkörper saure Reaktion annahm. Man hatte hieraus geschlossen, daß Jod nicht nur als solches, sondern noch in anderer Form eben als Jodwasserstoff addiert sei, und die zu seiner quantitativen Bestimmung ausgeführten Perjodbestimmungen hatten ergeben, daß in allen Fällen von den addierten Jodatomen das eine als Jodwasserstoff angelagert ist. Nachdem aber die Erscheinung der Selbstreduktion der Jodkörper bei Gegenwart von Wasser festgestellt war, konnte man zweifeln, ob der in der wässrigen Thiosulfatlösung nachgewiesene Jodwasserstoff nicht erst sekundär durch intramolekulare Reduktion entstanden sei, wenn auch die übereinstimmenden Analysenresultate gegen eine solche Annahme sprachen. Es lag daher nahe, Versuche anzustellen, den Jodwasserstoff auch bei Abwesenheit von Wasser nachzuweisen.

Von der Annahme ausgehend, daß Silber oder auch Quecksilber, welches mit demselben Erfolg angewandt wurde, nur ungebundenes Jod aber keinen Jodwasserstoff binde, wurde die Chloroformlösung der Jodkörper mit diesen Metallen geschüttelt. Die Voraussetzung traf jedoch nicht zu, indem auch der Jodwasserstoff, allerdings langsamer als das freie Jod, absorbiert wurde, wenn man genügend lang schüttelte. In diesem Falle konnte nach Beendigung des Versuchs, wenn man die filtrierte Chloroformlösung mit Wasser versetzte, in der wässrigen Schicht kein Jodwasserstoff nachgewiesen werden. Wurde dagegen nur kurz, bis gerade zur Entfärbung der Chloroformlösung, mit Silberpulver geschüttelt, so zeigte das Wasser, mit dem man die Chloroformlösung nach Abfiltrieren des Jodsilbers und überschüssigen Silbers durchgeschüttelt hatte, saure Reaktion und enthielt Jodwasserstoff; mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure konnte eine braune Fällung von Jod erhalten werden. Hiermit war der qualitative Nachweis der Anwesenheit von HJ im Molekül der Jodkörper erbracht; es waren jedoch nach dieser Methode keine quantitativen Bestimmungen

möglich, da, wie schon gesagt, bei genügend langem Schütteln auch der Jodwasserstoff absorbiert wurde. Ein Kontrollversuch führte zu demselben Resultat; es gelang in einer Lösung von Jodwasserstoff in Chloroform durch molekulares Silber den gesamten Jodwasserstoff zu binden.[1])

Bei weiteren Versuchen, eine einwandfreie quantitative Methode zur Bestimmung des Perjods zu finden, wurde Schwefelwasserstoff als Reduktionsmittel angewandt. Die bei der Reduktion des Perjods ausgeschiedene äquivalente Menge Schwefel sollte zu Schwefelsäure oxydiert und gewichtsanalytisch festgestellt werden. Es stellte sich hierbei jedoch heraus, daß Schwefelwasserstoff im organischen Lösungsmittel bei Abwesenheit von Wasser nicht reduzierend wirkt, was sich auch in der Literatur bestätigt fand.

Auch eine neuerdings von Beckmann und Naumann[2]) zur Bestimmung von Jod mit Erfolg angewandte Methode führte nicht zum Ziel. Im wesentlichen beruht die Methode darauf, daß von festem Natriumhydroxyd absorbiertes Jod durch Säuren quantitativ wieder ausgefällt wird. Übertragen auf die Jodkörper der N-Äther, dachte man, die Chloroformlösung mit wasserfreiem festem Natriumhydroxyd zu entfärben und nach Trennung vom organischen Lösungsmittel und Lösen des Reaktionsgemisches in Wasser durch Ansäuern der wässrigen Lösung nur die dem Perjod entsprechende Menge Jod zu regenerieren. Man stieß jedoch schon bei den Vorversuchen, die mit reinem Jod ausgeführt wurden, um die Richtigkeit der Methode zu prüfen, auf Schwierigkeiten, indem sich herausstellte, daß die Methode mit Chloroform als Lösungsmittel nicht anwendbar ist. Es wurde folgender-

[1]) Schon Beckmann und Ebert haben versucht, den Jodgehalt der Jodkörper durch Ausschütteln mit molekularem Silber zu bestimmen, gelangten aber zu keinen übereinstimmenden Resultaten, offenbar weil wohl bis zur Entfärbung der Chloroformlösung, aber nicht genügend lang geschüttelt wurde, um den zur Zeit noch nicht vermuteten Jodwasserstoff zu binden.

[2]) Naumann, Inaug.-Diss., Leipzig 1909.

maßen verfahren: Eine gewogene Menge Jod wurde in Chloroform gelöst und die Jodlösung bis zur Entfärbung mit festem Natriumhydroxyd geschüttelt, hierauf wurde, um das Reaktionsgemisch in Lösung zu bringen, Wasser zugefügt und alsdann mit Salzsäure schwach angesäuert. Das regenerierte Jod wurde mit $\frac{n}{10}$-Thiosulfatlösung bestimmt. Die auf diese Weise erhaltenen Analysenresultate sind im folgenden mitgeteilt:

Jod gewogen	0,1373	0,1121	0,1728	0,1165	0,2381
Jod gefunden	0,1322	0,1029	0,1488	0,0899	0,2077

Die sehr schlecht übereinstimmenden Werte ließen die Methode in dieser Ausführung als unbrauchbar erscheinen und waren wohl darauf zurückzuführen, daß unter dem Einfluß des Alkalis eine teilweise Zersetzung des Chloroforms stattgefunden hatte. Die Methode ging glatt, wenn Benzol als Lösungsmittel angewandt wurde, wie es auch bei Beckmann und Naumann geschehen ist; hierbei wurden die folgenden Werte erhalten:

Jod gewogen	0,2321	0,4089	0,3781	0,3178
Jod gefunden	0,2299	0,4073	0,3760	0,3158

Auch die Gegenwart von Jodwasserstoff beeinträchtigte die Jodbestimmungen nicht, wie die folgenden Versuche zeigen, bei denen in der Benzollösung neben Jod auch noch Jodwasserstoff in nachweisbaren Mengen vorhanden war.

Jod gewogen	0,2885	0,2480
Jod gefunden	0,2861	0,2468

Hatte sich somit auch die Methode, mit Benzol als Lösungsmittel, als einwandfrei herausgestellt, so kam sie doch nicht mehr für die Jodkörper, die in Benzol fast unlöslich sind, in Betracht, vor allem da auch Versuche, die Jodkörper in Benzol mit festem Natriumhydroxyd zu verreiben und nach Entfärbung des Benzols ihren Perjodgehalt nach obiger Methode zu bestimmen, keine übereinstimmenden Resultate ergaben.

Man kam daher schließlich wieder auf wässrige Thiosulfatlösung zurück und ging dazu über, die schädliche Wirkung des Wassers näher zu untersuchen. Hierbei stellte es sich heraus, daß die Geschwindigkeit der intramolekularen Reduktion, vor allem wenn in der Kälte gearbeitet wird, nur gering ist und wohl in keinem Verhältnis steht zu der Geschwindigkeit, mit welcher Thiosulfat Jod bindet. Wenn man daher, wie bei den an früherer Stelle mitgeteilten Perjodbestimmungen verfahren wurde, die stark gekühlte Chloroformlösung der Jodkörper mit einem Überschuß an Thiosulfat versetzte und durch rasches Umschütteln fast momentan Entfärbung erzielte, war nicht anzunehmen, daß größere Mengen Perjod durch Selbstreduktion für die Bestimmung verloren gingen; andererseits war man aber berechtigt, die Tatsache, daß in fast allen Fällen die Perjodbestimmungen etwas unter der Theorie ausfielen, auf Rechnung der intramolekularen Reduktion zu setzen. Daß keine weitgehende Reduktion stattgefunden haben konnte, wurde noch durch die Tatsache bestätigt, daß die entfärbte Chloroformlösung der Jodkörper nach Trennung von der Thiosulfatlösung beim langsamen Verdunsten den freien N-Äther unverändert zurückließ, wie auch schon frühere Untersuchungen gezeigt haben. Schließlich gestatteten auch die Jodbestimmungen der später zu besprechenden Perjodkörper,[1]) die alles Jod als solches enthalten, einen Rückschluß auf die Perjodbestimmungen mit wässrigem Thiosulfat bei Jodadditionsprodukten der N-Äther im allgemeinen. Wie aus den später mitgeteilten Versuchsdaten hervorgeht, ergaben die Jodbestimmungen der Perjodkörper übereinstimmende Resultate, einerlei ob man mit wässriger Thiosulfatlösung oder nach Reduktion mit schwefliger Säure nach Volhard titrierte. Die reduzierende Wirkung des gespaltenen N-Äthers mußte hier bei den Jodbestimmungen mit Thiosulfat ganz zurückgetreten sein, da sonst diese hätten niedriger ausfallen müssen, als die entsprechenden nach Volhard. Da

[1]) Vgl. S. 43.

demnach die Perjodbestimmungen mit wässrigem Thiosulfat im analogen Fall der Perjodkörper (in beiden Fällen kommt die reduzierende Wirkung des gespaltenen N-Äthers in Betracht) einwandfrei verliefen, ist nicht anzunehmen, daß die Gegenwart von Wasser bei gleicher Ausführungsweise die Perjodbestimmungen der Jodkörper stark beeinträchtigt; man ist somit berechtigt, die Jodkörper als Hydroperjodide anzusprechen, entsprechend den allgemeinen Formeln:

$$(\text{N-Äther})_2 \cdot HJ \cdot J_2 \text{ resp. } (\text{N-Äther})_2 \cdot HJ \cdot J_4.$$

Jodhydrate.

Wenn bei der Einwirkung von Jod auf N-Äther Hydroperjodide erhalten wurden, so war anzunehmen, daß ein Teil des reagierenden Jods auf Kosten der organischen Substanz des N-Äthers zu Jodwasserstoff reduziert wurde und sich als solcher an der Additionsreaktion beteiligte. Es schien daher nicht ohne Interesse zu sein, die Einwirkung von Jodwasserstoff auf die N-Äther zu untersuchen, wie es von Beckmann und seinen Mitarbeitern auch früher schon geschehen ist.

Der zur Verwendung kommende Jodwasserstoff wurde bequem aus einer hochkonzentrierten wässrigen Lösung durch Erhitzen im Wasserbade entwickelt; durch roten Phosphor von Spuren ungebundenen Jods befreit und mit Phosphorpentoxyd[1]) getrocknet, wurde er in die Lösung des N-Äthers eingeleitet, die auch nach außen hin durch Phosphorpentoxyd gegen Feuchtigkeit geschützt war.

a) Darstellung der Jodhydrate des Benzaldoxim-N-benzyläthers.

Wurde in eine bei der Temperatur einer Eiskochsalzmischung gesättigte ätherische Lösung des Benzyl-N-äthers unter weiterer Kühlung Jodwasserstoff eingeleitet, so fiel zunächst ein öliges Produkt aus, das bald fest wurde und eine Jodwasserstoffverbindung des N-Äthers darstellte.

[1]) Chlorcalcium ist als Trockenmittel für Jodwasserstoff nicht anwendbar, da es sich mit diesem unter Bildung von Chlorwasserstoff umsetzt.

Wurde das Einleiten des Jodwasserstoffs nicht zu lange fortgesetzt, sodaß noch freier N-Äther in Lösung vorhanden war, so wurde ein Jodhydrat erhalten, das auf 2 Moleküle N-Äther 1 Molekül Jodwasserstoff enthielt und als Halbjodhydrat bezeichnet wurde. In Äther und Benzol war es unlöslich, in Chloroform dagegen löste es sich leicht und konnte aus diesem Lösungsmittel mit Benzol umgefällt werden; ließ man die bis zur geringen Trübung mit Benzol versetzte Chloroformlösung im Vakuumexsikkator rasch verdunsten, so erhielt man das Halbjodhydrat kristallinisch in farblosen Tafeln vom Fp. 123°. An Licht und Luft zersetzte es sich allmählich und wurde gelb bis braun.

Zur Bestimmung des angelagerten Jodwasserstoffs wurde das Jodhydrat in wässrigem Alkohol gelöst und nach Zusatz von Salpetersäure der Jodgehalt nach Volhard titrimetrisch festgestellt.

Jodbestimmungen des Halbjodhydrats des Benzyl-N-äthers vom Fp. 123°.

Angewandte Substanz g	0,1776	0,2358	0,2402
ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$	3,28	4,63	4,60
Gefunden % Jod	23,45	24,93	24,32

Berechnet auf 2 Moleküle N-Äther + 1 Molekül HJ = 23,09 %.

Zu einem zweiten Jodhydrat des Benzyl-N-äthers, das auf 1 Molekül N-Äther 1 Molekül Jodwasserstoff enthielt und daher als Monojodhydrat anzusprechen war, gelangte man, wenn Jodwasserstoff bis zur völligen Sättigung der N-Ätherlösung eingeleitet wurde, sodaß man eine stark rauchende Lösung erhielt. Als Lösungsmittel wurde zur Darstellung dieses Jodhydrats anstatt Äther auch Benzol und Toluol angewandt, in welchen der Benzyl-N-äther leichter löslich ist. Das Monojodhydrat war in Benzol, Toluol und Äther schwer, in Chloroform dagegen leicht löslich. Aus diesem Lösungsmittel konnte es in derselben

Weise wie das Halbjodhydrat mit Benzol umgefällt und kristallinisch in farblosen Nadeln vom Fp. 125°[1]) erhalten werden. An Licht und Luft zersetzte es sich nach einiger Zeit und wurde braun. Sein Jodgehalt konnte in wässrig alkoholischer Lösung titrimetrisch nach Volhard bestimmt werden.

Jodbestimmungen des Monojodhydrats des Benzyl-N-äthers vom Fp. 125°.

Angew. Substanz g	0,2842	0,3592	0,3038	0,2802	0,1999
ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$	8,20	10,33	9,01	7,91	5,79
Gefunden % Jod	36,63	36,53	37,68	35,84	36,78

Berechnet auf 1 Molekül N-Äther + 1 Molekül HJ = 37,44 %.

b) Darstellung der Jodhydrate des Benzaldoxim-N-methyläthers.

Die Anlagerungsprodukte, die bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf den Benzaldoxim-N-methyläther erhalten wurden, sind bereits von Beckmann und Netscher dargestellt worden, deren Angaben bestätigt werden konnten. Wenn Jodwasserstoff nur kurze Zeit, sodaß noch überschüssiger freier N-Äther vorhanden war, in die ätherische Lösung des N-Äthers eingeleitet wurde, so erhielt man am besten im Dunkeln einen rein weißen Körper, der bei 142° schmolz. An Licht und Luft wurde er in kurzer Zeit braun und schien sich zu zersetzen; in Chloroform war er leicht löslich. Er enthielt auf 2 Moleküle N-Äther 1 Molekül HJ und war offenbar identisch mit dem von Beckmann und Netscher erhaltenen Jodhydrat vom Fp. 128°, das dieselbe Zusammensetzung hatte; er stellte das Halbjodhydrat des

[1]) Beim Zusammenschmelzen der beiden Jodhydrate des Benzyl-N-äthers, deren Schmelzpunkte (für das Halbjodhydrat 123°, für das Monojodhydrat 125°) sehr nahe bei einander lagen, wurde eine Schmelzpunktsdepression von etwa 10° beobachtet.

Methyl-N-äthers dar. Seine Jodbestimmung nach Volhard wurde in wässrig alkoholischer Lösung ausgeführt.

Jodbestimmung des Halbjodhydrats des Methyl-N-äthers vom Fp. 142°.

Angewandte Substanz g	0,0636
ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$	1,60
Gefunden % Jod	31,94 %

Berechnet auf 2 Moleküle N-Äther + 1 Molekül HJ = 31,91 %.

Leitete man längere Zeit Jodwasserstoff in die ätherische Lösung ein, so fand weitere Anlagerung an den N-Äther statt; die weißen Kristalle des ersten Jodhydrats nahmen eine mehr gelbliche Farbe an und verflüssigten sich zum Schluß, ohne daß das erhaltene Öl wieder fest zu bekommen gewesen wäre. Die kurz vor dem Flüssigwerden abfiltrierten Kristalle zeigten den Fp. 78° und waren im Gegensatz zu dem Halbjodhydrat in Chloroform nur schwer löslich. Ihre Jodbestimmung nach Volhard ließ auf ein Monojodhydrat schließen, entsprechend der Zusammensetzung von 1 Molekül N-Äther auf 1 Molekül HJ.

Jodbestimmungen des Monojodhydrats des Methyl-N-äthers vom Fp. 78°.

Angewandte Substanz g	0,1828	0,0810	0,2326
ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$	6,25	2,78	8,25
Gefunden % Jod	43,41	43,58	45,03

Berechnet auf 1 Molekül N-Äther + 1 Molekül HJ = 48,28 %.

Da die Analysenwerte, ebenso wie die von Beckmann und Netscher für dieses Jodhydrat vom Fp. 78° angegebenen, nur schlecht mit der Theorie übereinstimmen, ist vielleicht anzunehmen, daß die isolierten Kristalle noch weiter Jodwasserstoff anzulagern fähig sind, und daß erst die nach weiterem Einleiten von Jodwasserstoff erhaltene flüssige

Form das gesättigte Jodhydrat darstellt. Andererseits könnte der Verlust an Jodwasserstoff auch durch die leichte Zersetzlichkeit des Jodhydrats an Licht und Luft verursacht sein.

Eine dem Monojodhydrat analog zusammengesetzte Jodnatriumverbindung des Benzaldoxim-N-methyläthers, die auf 1 Mol. N-Äther 1 Mol. NaJ enthält, hat Goldschmidt[1]) dargestellt und beschrieben. Sie konnte nach seinen Angaben erhalten werden, wenn man molekulare Mengen N-Äther und Jodnatrium in Wasser, Alkohol oder Methylalkohol löste und die Lösungen zum langsamen Verdunsten brachte. Die Jodnatriumverbindung schied sich hierbei in Form von farblosen Nadeln ab, die bei 68—74° schmolzen. Hierbei wurde jedoch kein klarer Schmelzfluß erhalten, vielmehr blieben stets ungeschmolzene Partikeln zurück, die wahrscheinlich aus Jodnatrium bestanden; diese Erscheinung deckte sich mit der Beobachtung, die bei einem Versuch, die Jodnatriumverbindung durch Eintragen von Jodnatrium in den Schmelzfluß des N-Äthers darzustellen, gemacht wurde. Auch hierbei trat keine Lösung des festen Jodnatriums im geschmolzenen N-Äther ein. Ein Umkristallisieren war wegen der Unlöslichkeit der Jodnatriumverbindung in organischen Lösungsmitteln, die ihr auch den N-Äther entzogen, unmöglich.

c) Darstellung der Jodhydrate des Benzaldoxim-N-phenyläthers.

Bei der Darstellung der Jodhydrate des Phenyl-N-äthers erwies sich Äther, der sorgfältig über Natrium getrocknet war, als das geeignetste Lösungsmittel. Wurde in die bei der Temperatur einer Eiskochsalzmischung gesättigte Lösung des N-Äthers Jodwasserstoff eingeleitet, so färbte sich die ätherische Lösung zunächst gelb, es trat eine schwache Trübung auf und alsbald wurde ein flockiger Niederschlag

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **24**, 2808 (1891).

erhalten, der das Halbjodhydrat des Phenyl-N-äthers darstellte. Kühlung in einer Eiskochsalzmischung schien Bedingung für eine gute Abscheidung des gelb gefärbten Jodhydrats zu sein. Der flockige Niederschlag wurde rasch abgesaugt und mit N-ätherhaltigem Äther gewaschen, um gegebenen Falls einen Überschuß von angelagertem Jodwasserstoff zu binden. Die auf diese Weise erhaltenen Präparate waren sehr unbeständig und verfärbten sich in kurzer Zeit. Auch konnten wegen der leichten Zersetzlichkeit keine einheitlichen Schmelzpunkte erzielt werden; sie schwankten vielmehr bei den einzelnen Präparaten zwischen 64° und 84°. In Chloroform war das Halbjodhydrat leicht löslich. Die Bestimmung des Jodgehalts konnte nicht in wässrig alkoholischer Lösung ausgeführt werden, da hierbei, wie bei den früher beschriebenen Jodkörpern des Phenyl-N-äthers, störende Rotfärbungen auftraten, die ein genaues Titrieren nach Volhard unmöglich machten. Das Jodhydrat wurde daher in Chloroform, am besten direkt im Scheidetrichter, gelöst, und die Chloroformschicht zur Aufnahme des Jodwasserstoffs mit Wasser durchgeschüttelt und von der wässrigen Lösung getrennt. Diese konnte, nachdem noch mehrere Male mit Chloroform ausgeschüttelt und die organische Substanz möglichst vollkommen entfernt war, glatt nach Volhard titriert werden.

Jodbestimmungen des Halbjodhydrats des Phenyl-N-äthers vom Fp. 64—84°

Angew. Substanz g	0,1150	0,1393	0,2399	0,1732
ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$	2,30	2,65	4,57	3,21
Gefunden % Jod	25,39	24,15	24,19	23,53

Berechnet auf 2 Moleküle N-Äther + 1 Molekül HJ = 24,32 %.

Wurde die bei kurzem Einleiten von Jodwasserstoff in die ätherische Lösung des N-Äthers erhaltene flockige Abscheidung nicht abfiltriert, sondern das Einleiten fortgesetzt, so konnte man die Beobachtung machen, daß der voluminöse

Niederschlag sich mehr und mehr zusammenballte und sich schließlich als feines gelbes Pulver zu Boden setzte; er stellte das Monojodhydrat des Phenyl-N-äthers dar. Rasch abgesaugt und im Vakuumexsikkator getrocknet, schmolz es ziemlich scharf bei 71—72°. Es schien weniger leicht zersetzlich zu sein als das entsprechende Halbjodhydrat und war im Gegensatz zu diesem in Chloroform nur schwer löslich. Sein Jodgehalt wurde in der oben beschriebenen Weise unter Ausschluß der organischen Substanz des Phenyl-N-äthers nach Volhard bestimmt.

Jodbestimmungen des Monojodhydrats des Phenyl-N-äthers vom Fp. 71—72°.

Angewandte Substanz g	0,2415	0,2902	0,2464
ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$	7,17	8,83	7,56
Gefunden % Jod	37,70	38,63	38,96

Berechnet auf 1 Molekül N-Äther + 1 Molekül HJ = 39,07 %.

d) Einwirkung von Jod auf die Jodhydrate des Benzaldoxim-N-benzyl-, methyl- und phenyläthers.

Wie aus den vorliegenden Versuchen hervorgeht, wurden bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf den Benzyl-, Methyl- und Phenyl-N-äther analoge Anlagerungsverbindungen erhalten, Halbjodhydrate, die auf 2 Moleküle N-Äther 1 Molekül HJ enthielten, und Monojodhydrate, bei denen auf 1 Molekül N-Äther 1 Molekül HJ kam. Die Halbjodhydrate schienen insofern besonderer Beachtung wert, als sie zu den an früherer Stelle beschriebenen Hydroperjodiden in Parallele gestellt werden konnten, da in ihnen das Verhältnis des N-Äthers zu Jodwasserstoff das gleiche war, wie bei den entsprechenden Jodkörpern, denen die allgemeine Formel, $(N\text{-Äther})_2 \cdot HJ \cdot J_2$ resp. $(N\text{-Äther})_2 \cdot HJ \cdot J_4$, zukam. Die Hydroperjodide unterschieden sich ihrer Zusammensetzung nach von den Halbjodhydraten lediglich durch ihren

Gehalt an Perjod, und es lag daher nahe zu versuchen, die Halbjodhydrate durch Anlagerung von Jod in die entsprechenden Hydroperjodide überzuführen.[1])

Versuche, die in dieser Richtung angestellt wurden, führten zu dem gewünschten Ziel. Die Halbjodhydrate vereinigten sich leicht mit Jod unter Bildung der entsprechenden Hydroperjodide, wenn molekulare Mengen der Komponenten angewandt wurden, entprechend der Bildungsgleichung:

$$(\text{N-Äther})_2 \cdot \text{HJ} + \text{J}_2 = (\text{N-Äther})_2 \cdot \text{HJ} \cdot \text{J}_2.$$

Es wurde dabei folgendermaßen verfahren: Das Halbjodhydrat des betreffenden N-Äthers — die Versuche verliefen bei den drei zur Untersuchung herangezogenen N-Äthern in vollkommen analoger Weise — wurde in wenig Chloroform gelöst und die der obigen Gleichung entsprechende Menge Jod in Benzol zugefügt, wobei, wie auch bei den später mitgeteilten Versuchen, möglichst hohe Konzentrationen angewandt wurden. Nach wenigen Minuten, vielfach momentan, wurden amorphe oder auch kristallinische Abscheidungen erhalten, die die entsprechenden Hydroperjodide darstellten und als solche durch Zusammenschmelzen mit früher durch Einwirkung von Jod auf die freien N-Äther erhaltenen Präparaten identifiziert werden konnten. Die Halbjodhydrate des Phenyl-N-äthers lieferten hierbei meist die rote Modifikation des Hydroperjodids.

Im Gegensatz zu den Halbjodhydraten war bei der Zusammensetzung der Monojodhydrate nicht zu erwarten, daß aus ihnen durch Einwirkung von Jod direkt die entsprechenden Hydroperjodide entstehen könnten, die auf 1 Molekül Jodwasserstoff 2 Moleküle N-Äther verlangten. So hatten denn auch die Jodanlagerungsversuche an die Monojodhydrate der drei behandelten N-Äther zunächst nur

[1]) Im folgenden wurden nur die Jodkörper von der Formel $(\text{N-Äther})_2 \cdot \text{HJ} \cdot \text{J}_2$ berücksichtigt, da sich die höher jodhaltigen von diesen nur durch die weitere Anlagerung eines Moleküls Perjod unterschieden und somit ein prinzipieller Unterschied in der Zusammensetzung nicht vorlag.

negativen Erfolg. Wenn man molekulare Mengen Monojodhydrat in Chloroform (das Monojodhydrat des Benzyl-N-äthers in gelöstem Zustand, die in Chloroform schwer löslichen Monojodhydrate des Methyl- und Phenyl-N-äthers nur teilweise gelöst) und Jod in Benzol gelöst zusammengab, wurden nach der Vereinigung der Komponenten ölige Reaktionsprodukte erhalten. Während diese im Falle des Benzyl- und Methyl-N-äthers auch nach längerem Stehen und Reiben mit dem Glasstab nicht fest zu bekommen waren, zeigte die bei den Versuchen mit dem Monojodhydrat des Phenyl-N-äthers erhaltene ölige Abscheidung nach Verlauf von etwa 2 Stunden Neigung zum Kristallisieren. Wie jedoch eine Reihe von Jodbestimmungen zeigte, waren die auf diese Weise erhaltenen kristallinischen Produkte nicht einheitlich. Ihr Schmelzpunkt war sehr unscharf, schwankte bei den einzelnen Präparaten zwischen 50 und 70° und lag bedeutend tiefer als der für das Hydroperjodid des Phenyl-N-äthers früher festgestellte von 102—107°. Wenn daher bei der Einwirkung von Jod die Monojodhydrate des Benzyl- und Methyl-N-äthers ölige Abscheidungen, das Monojodhydrat des Phenyl-N-äthers kristallinische Reaktionsprodukte von wechselnder Zusammensetzung lieferten, so war daraus zu schließen, daß die Monojodhydrate zwar auch mit Jod zu reagieren vermögen, daß aber die entsprechenden Hydroperjodide hierbei in glatter Reaktion nicht erhalten werden, wie es bei der Anwendung molekularer Mengen Monojodhydrat und Jod ohne Freiwerden von HJ auch theoretisch ausgeschlossen war.

Es gelang jedoch leicht, auch die Monojodhydrate in Hydroperjodide überzuführen, wenn man die der Theorie nach fehlende Menge N-Äther zufügte, d. h. wenn man die Mengenverhältnisse der Komponenten entsprechend der Gleichung:

$$\text{N-Äther} \cdot \text{HJ} + \text{N-Äther} + \text{J}_2 = (\text{N-Äther})_2 \cdot \text{HJ} \cdot \text{J}_2$$

wählte.

Die Versuche wurden wiederum in der Weise ausgeführt, daß man zu dem Monojodhydrat in Chloroform, nach Zusatz von freiem N-Äther, die der obigen Gleichung entsprechende Menge Jod in Benzol gelöst zugab. Die Monojodhydrate des Methyl- und Phenyl-N-äthers, die im Gegensatz zu dem Monojodhydrat des Benzyl-N-äthers, wie schon oben erwähnt, in Chloroform nur schwer löslich waren, wurden durch die entsprechende Menge freien N-Äthers leicht in Lösung gebracht, wobei offenbar Vereinigung zu den in Chloroform leicht löslichen Halbjodhydraten stattfand. Versetzte man alsdann die Chloroformlösung mit der theoretischen Menge Jod in Benzol, so fielen fast momentan die entsprechenden Hydroperjodide in fester Form, teils amorph, teils fein kristallinisch aus. Sie zeigten den richtigen Schmelzpunkt und konnten auch mit früher durch Einwirkung von Jod auf die freien N-Äther erhaltenen Präparaten zusammengeschmolzen werden, ohne daß Schmelzpunktsdepressionen auftraten. Die auf diese Weise synthetisch erhaltenen Jodkörper des Phenyl-N-äthers stellten wiederum meist die rote Modifikation des Hydroperjodids dar.

War hiernach die Möglichkeit gegeben, die Monojodhydrate, wenn man die von der Theorie geforderte Menge freien N-Äther zufügte, in die entsprechenden Jodkörper überzuführen, wie es bei den Halbjodhydraten durch Anlagerung von Jod direkt gelang, so konnte in diesem Verhalten der Jodwasserstoffverbindungen der N-Äther ein neuer Beweis dafür erblickt werden, daß die an früherer Stelle durch Einwirkung von Jod auf die freien N-Äther erhaltenen Jodkörper als Hydroperjodide aufzufassen waren.

Ein Versuch, aus der Jodnatriumverbindung des Methyl-N-äthers, die ihrer Zusammensetzung nach einem Monojodhydrat entsprach, bei Gegenwart einer entsprechenden Menge freien N-Äthers durch Anlagerung von Jod eine den Hydroperjodiden analoge Verbindung darzustellen,

führte nicht zum Ziel. Wurden molekulare Mengen Jodnatriumverbindung, Methyl-N-äther und Jod in Methylalkohol zusammengegeben, so erhielt man nach dem langsamen Verdunsten des Lösungsmittels einen Teil der Jodnatriumverbindung unverändert zurück, während das Jod mit dem freien N-Äther unter Bildung eines Jodkörpers des Methyl-N-äthers reagiert hatte.

Perjodide.

Wie schon erwähnt, waren die Jodkörper mit brauner Farbe auch in solchen Lösungsmitteln gelöst, die freies Jod mit rotvioletter Farbe lösen, was mit der von Beckmann aufgestellten Theorie der Jodlösungen übereinstimmte. Wenn man daher, wie bei der Darstellung der Jodkörper verfahren wurde, zu der roten Benzol- oder Toluollösung des Jods N-Äther zufügte und hierbei beobachten konnte, wie die rote Farbe des freien Jods sofort in die braune des gebundenen Jods umschlug, so schien diese Tatsache darauf hinzudeuten, daß die Bildung der Jodkörper momentan einsetzte. Die braune Lösung zeigte jedoch im Anfangsstadium der Reaktion noch nicht die für die Jodkörper charakteristische Eigenschaft, wässriger Thiosulfatlösung saure Reaktion zu erteilen, und man war daher zu der Annahme gezwungen, daß zunächst zwischen N-Äther und Jod eine einfache Additionsreaktion stattfinden müsse ohne Bildung von Jodwasserstoff.[1]) Diese Annahme konnte auch experimentell bestätigt werden, indem es gelang, die primären Jodadditionsprodukte zu isolieren und im Gegensatz zu den bisher bekannten Jodkörpern, die nach dem Vorausgehenden als Hydroperjodide aufzufassen sind, als Perjodide zu charakterisieren. Die betreffenden Versuche sind im folgenden mitgeteilt:

---

[1]) Vergl. Beckmann, Ann. d. Chem. **367**, 296 (1909).

a) Darstellung des Perjodkörpers des Benzaldoxim-N-phenyläthers.

Bei der Darstellung der an früherer Stelle beschriebenen Jodkörper des Phenyl-N-äthers wurde zuerst die Beobachtung gemacht, daß unter gewissen Versuchsbedingungen Zwischenprodukte auftraten, die sich in ihren Eigenschaften von den bis jetzt dargestellten Jodadditionsprodukten unterschieden und als Perjodkörper bezeichnet wurden. Wenn man Phenyl-N-äther und Jod in Toluol gelöst zusammengab, so fielen, wenn man die Lösung durch Eiskochsalzmischung oder feste Kohlensäure in Alkohol stark abkühlte, primär rotviolette Kristalle aus, die sich in der Kälte langsam, bei Zimmertemperatur rasch verflüssigten und alsdann in den bekannten grünen Phenyl-N-äther-Jodkörper übergingen; es schien vorteilhaft zu sein, in möglichst konzentrierter Lösung zu arbeiten.

Der Perjodkörper zersetze sich an der Luft und bei Zimmertemperatur sehr bald und zerfloß zu einer schwarzen Schmiere, dagegen konnte er bei tiefen Temperaturen, z. B. in einer Kältemischung von Alkohol und fester Kohlensäure, im Kohlensäurestrom längere Zeit unzersetzt erhalten werden. Von den bisher erhaltenen Jodkörpern unterschied sich der Perjodkörper des Phenyl-N-äthers außer durch seine Unbeständigkeit besonders durch sein Verhalten gegenüber Natriumthiosulfat. Schüttelte man den Perjodkörper nach seiner Ausscheidung aus Toluol, ohne von diesem zu trennen, mit wässriger Natriumthiosulfatlösung, so nahm diese nach Wegnahme des Jods keine saure Reaktion an, sondern reagierte wie zuvor neutral. Es mußte alles Jod als solches, als sogenanntes Perjod, gebunden sein, weswegen diese neue Art von Jodadditionsprodukten „Perjodkörper“ genannt wurde. Ließ man den Perjodkörper sich zersetzen, d. h. verflüssigen, und schüttelte ihn dann mitsamt dem Toluol mit wässriger Thiosulfatlösung, so nahm diese nach Wegnahme des Jods saure

Reaktion an, wie bei den bisher dargestellten Jodkörpern. Die Toluollösung, die im Falle des Perjodkörpers wasserhell geblieben war, war nun deutlich grün gefärbt, was offenbar darauf hinwies, daß mit einem Teil der organischen Substanz des N-Äthers eine Veränderung, aller Wahrscheinlichkeit nach eine Oxydation, stattgefunden hatte, die zur Bildung des in den Jodkörpern nachgewiesenen Jodwasserstoffs nötig war.

Die Analyse des Perjodkörpers machte im Anfang Schwierigkeiten, da es nicht gelingen wollte, den Perjodkörper in trockenem Zustand und unzersetzt zur Wägung zu bringen. Man ging deshalb zu einer Methode über, bei welcher die Menge der angewandten Substanz indirekt bestimmt wurde. Wegen der leichten Zersetzlichkeit des Perjodkörpers wurde stets nur die zu einer Jodbestimmung erforderliche Menge dargestellt und sofort analysiert. Die weiter unten angegebenen Jodbestimmungen wurden folgendermaßen ausgeführt:

Es wurden 0,2 g Phenyl-N-äther in 15 ccm und 0,16 g Jod in 5 ccm Toluol gelöst und die Lösungen nach Kühlen in einer Eiskochsalzmischung zusammengegeben. Es fielen alsbald rotviolette Kristalle aus, die rasch abgesaugt und in Chloroform im Scheidetrichter gelöst wurden. Die Chloroformlösung wurde mit $\frac{n}{10}$-Thiosulfatlösung im Überschuß versetzt und bis zur Entfärbung durchgeschüttelt. Nach Trennung der Chloroformschicht, die die organische Substanz enthielt, von der wässrigen wurde noch viermal mit frischem Chloroform durchgeschüttelt und immer wieder getrennt. Das überschüssige Natriumthiosulfat in der wässrigen Lösung wurde mit $\frac{n}{10}$-Jodlösung zurücktitriert, worauf sich aus der Menge des zur Entfärbung der Chloroformlösung nötigen Thiosulfats die Menge des addierten Jods berechnen ließ. Die Chloroformlösung hinterließ beim langsamen Verdunsten am besten im Dunkeln den regenerierten N-Äther rein weiß und vom richtigen Schmelzpunkt. Das Gewicht des zurückerhaltenen N-Äthers wurde festgestellt

und gab, zu der Menge des gefundenen Jods addiert, das Gewicht der angewandten Substanz des Perjodkörpers an, worauf sich sein Jodgehalt berechnen ließ.

Wenn in den Perjodkörpern Jod nur in einer Form als Perjod addiert war, mußte es einerlei sein, ob man den Jodgehalt durch Titrieren mit Thiosulfat oder nach Reduktion mit schwefliger Säure nach Volhard feststellte. In der Tat zeigte eine Jodbestimmung, die, analog der oben beschriebenen, nur mit dem Unterschied ausgeführt wurde, daß mit verdünnter schwefliger Säure entfärbt und nach Volhard titriert wurde, keine Differenz gegen die durch Titrieren mit Thiosulfat ausgeführten, sodaß auch der quantitative Beweis erbracht ist, daß in den Perjodkörpern alles Jod als solches addiert ist.

Jodbestimmungen des Perjodkörpers des Phenyl-N-äthers.

a) Mit Natriumthiosulfat.

ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$	9,49	9,05
Gefundenes Jod g	0,1205	0,1149
Regenerierter N-Äther g	0,0965	0,0913
Angewandte Substanz g	0,2170	0,2062
Gefunden % Jod	55,53	55,72
Fp. des N-Äthers (regeneriert)	110—111°	111—112°

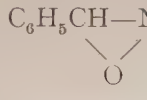
b) Nach Volhard.

ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$	9,08
Gefundenes Jod g	0,1153
Regenerierter N-Äther g	0,0916
Angewandte Substanz g	0,2069
Gefunden % Jod	55,73
Fp. des N-Äthers (regeneriert)	110°

Berechnet auf 1 Molekül N-Äther + 2 Atome Jod = 56,31 %.

Der Fp. des reinen Phenyl-N-äthers = 112°.

Für den Perjodkörper des Benzaldoxim-N-phenyläthers ist folgende Formel aufzustellen:



$$C_6H_5CH—NC_6H_5 \cdot J_2$$

O

b) Darstellung des Perjodkörpers des Benzaldoxim-N-methyläthers.

Der Perjodkörper des Methyl-N-äthers konnte nicht in der beim Phenyl-N-äther angegebenen Weise aus Toluol als Lösungsmittel dargestellt werden. Man erhielt jedoch das entsprechende Perjodid, wenn man Methyl-N-äther und Jod (ungefähr in dem Verhältnis von 1 N-Äther : 2 Jod) in möglichst wenig reinem Äthylbromid gelöst zusammengab und die Lösung rasch im Vakuumexsikkator zum Verdunsten brachte. Es schieden sich hierbei rotbraune Kristalle ab, die wässriger Thiosulfatlösung keine saure Reaktion erteilten und alsbald in ein Hydroperjodid von dunklerer Farbe übergingen, ohne sich jedoch zu verflüssigen.

Eine Jodbestimmung mit wässriger Thiosulfatlösung nach der beim Perjodkörper des Phenyl-N-äthers angegebenen Methode unter Regeneration des N-Äthers war in diesem Falle nicht möglich, da der Methyl-N-äther in Wasser sehr leicht löslich ist. Da jedoch, wie orientierende Versuche gezeigt haben, die Zersetzung des Perjodids in ein entsprechendes Hydroperjodid des Methyl-N-äthers ohne bemerkenswerten Gewichtsverlust stattfand, konnte der Perjodkörper zur Analyse direkt gewogen werden; nach Lösen in verdünntem Alkohol und Reduktion mit wässriger schwefliger Säure wurde alsdann der Jodgehalt nach Volhard bestimmt. Es wurde stets nur die zu einer Jodbestimmung notwendige Menge des Perjodkörpers hergestellt, wobei jedoch bei den einzelnen Versuchen das Verhältnis der Komponenten geändert wurde. Der erhaltene Perjodkörper wurde, ohne von der Mutterlauge zu trennen, zwischen zwei Tonplatten rasch abgepreßt.

Jodbestimmungen des Perjodkörpers des Methyl-N-äthers.

Angewandte Substanz g	0,2979	0,2057	0,3346	0,2298
ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$	15,18	10,50	17,17	11,78
Gefunden $^0/_0$ Jod	64,72	64,81	65,15	65,09

Berechnet auf 1 Molekül N-Äther + 2 Atome Jod = 65,30 $^0/_0$.

Für den Perjodkörper des Benzaldoxim-N-methyläthers ist folgende Formel aufzustellen:

$$C_6H_5CH{-}NCH_3 \cdot J_2.$$
$$\diagdown O \diagup$$

c) Darstellung des Perjodkörpers des Benzaldoxim-N-benzyläthers.

Wenn man Benzyl-N-äther und Jod (ungefähr im Verhältnis von 1 N-Äther : 2 Jod) in reinem Äthylbromid gelöst zusammengab, so schieden sich beim raschen Verdunsten des Lösungsmittels im Vakuumexsikkator rotbraune Kristalle ab, die als Perjodide anzusprechen waren, da sie wässriger Natriumthiosulfatlösung keine saure Reaktion erteilten. Wie die bisher besprochenen Perjodide zersetzte sich der Perjodkörper des Benzyl-N-äthers ziemlich rasch in ein entsprechendes Hydroperjodid.

Sein Jodgehalt wurde einmal mit wässriger Thiosulfatlösung unter Regeneration des N-Äthers ermittelt nach der beim Perjodkörper des Phenyl-N-äthers angegebenen Methode, wobei als Lösungsmittel für den freien N-Äther anstatt Chloroform auch Äthylbromid angewandt wurde, welches schneller verdunstet.

Außerdem war es auch möglich, den Gehalt an Jod in der beim Perjodkörper des Methyl-N-äthers angegebenen Weise nach Volhard zu bestimmen, wobei der ohne Gewichtsverlust sich zersetzende Perjodkörper des Benzyl-N-äthers direkt gewogen wurde. Beide Methoden ergaben dieselben

Werte, die im folgenden mitgeteilt sind. Es wurde stets nur die zu einer Jodbestimmung notwendige Menge des Perjodkörpers dargestellt, wobei jedoch einmal mehr, einmal weniger Jod, als dem Jodgehalt des resultierenden Perjodkörpers entspricht, angewandt wurde.

Jodbestimmungen des Perjodkörpers des Benzyl-N-äthers.

a) Mit Natriumthiosulfat.[1]

ccm $\frac{n}{10}Na_2S_2O_3$	16,70	17,62
Gefundenes Jod g	0,2120	0,2237
Regenerierter N-Äther g	0,1760	0,1873
Angewandte Substanz g	0,3880	0,4110
Gefunden % Jod	54,65	54,43
Fp. des N-Äthers (regeneriert)	$81^1/_2{}^0$	82^0
Fp. des reinen N-Äthers	82^0	82^0

b) Nach Volhard.

Angewandte Substanz g	0,3191
ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$	13,66
Gefunden % Jod	54,35

Berechnet auf 1 Molekül N-Äther + 2 Atome Jod = 54,62 %

Für den Perjodkörper des Benzaldoxim-N-benzyläthers ist folgende Formel aufzustellen:

$$C_6H_5CH\!-\!NCH_2C_6H_5 \cdot J_2.$$
$$\diagdown O \diagup$$

[1] Die Natriumthiosulfatlösung zeigte nach Wegnahme des Jods schwach-saure Reaktion, die mit $\frac{n}{10}$-NaOH-Lösung zurücktitriert werden konnte. Führte man die saure Reaktion lediglich auf die Anwesenheit von Jodwasserstoff zurück, so konnte man aus der zur Neutralisation verbrauchten Natronlauge die Menge des reduzierten Jods berechnen und eine entsprechende Korrektur an den obigen Werten für den Jodgehalt anbringen; diese war jedoch so gering, daß sie für die Beurteilung der Analysen nicht in Betracht kam.

An dem Beispiel des Benzaldoxim-N-phenyl-, methyl- und benzyl-äthers konnte gezeigt werden, daß die primären Additionsprodukte, die bei der Einwirkung von Jod auf die N-Äther entstehen, als Perjodide aufzufassen sind und auf 1 Molekül N-Äther 2 Atome Jod enthalten. Sie sind in organischen Lösungsmitteln ungleich löslicher als die entsprechenden Hydroperjodide und müssen deshalb unter anderen Versuchsbedingungen isoliert werden. Es steht außer Zweifel, daß sie Zwischenprodukte bei der Bildung der Hydroperjodide darstellen, und als solche gestatten sie einen Einblick in den Verlauf der Additionsreaktion im allgemeinen, die zwischen N-Äthern und Jod stattfindet. Nach den bisherigen Erfahrungen kann man sich den Vorgang etwa folgendermaßen vorstellen:

Die Reaktion beginnt mit der Anlagerung von Jod an den N-Äther unter Bildung eines Perjodids nach der allgemeinen Gleichung:

$$X + J_2 = X \cdot J_2, \quad X = \text{N-Äther}.$$

Das gebildete Perjodid zersetzt sich zum Teil auf Kosten der organischen Substanz des N-Äthers unter Bildung von Jodwasserstoff, womit zu gleicher Zeit die Bildung des Hydroperjodids einsetzt. Ist Jod im Überschuß vorhanden, so treten 2 Moleküle Perjodid und 1 Molekül Jodwasserstoff zusammen unter Bildung eines Hydroperjodids von der Zusammensetzung 2 N-Äther + 5 Jod:

$$2 \cdot X \cdot J_2 + HJ = X_2 \cdot HJ \cdot J_4.$$

Wenn dagegen N-Äther im Überschuß vorhanden ist, kann man entweder annehmen, daß dieser sich an der Additionsreaktion direkt beteiligt unter Bildung eines Hydroperjodids von der Zusammensetzung 2 N-Äther + 3 Jod:

$$X + X \cdot J_2 + HJ = X_2 \cdot HJ \cdot J_2,$$

oder, daß auch in diesem Fall primär das höher jodhaltige

Hydroperjodid entsteht, welches erst allmählich unter dem Einfluß des überschüssigen N-Äthers Jod abgibt und in das (2:3)-Hydroperjodid übergeht. Hiermit würde im Einklang stehen, daß bei der Darstellung des 2:3-Hydroperjodids des Methyl-N-äthers höher jodhaltige Zwischenprodukte erhalten wurden, trotzdem N-Äther im Überschuß vorhanden war. Beim Benzyl-N-äther gelang es sogar bei einem Überschuß an N-Äther den 2:5-Jodkörper als Zwischenprodukt zu isolieren, wenn geeignete Bedingungen gewählt wurden; in diesem Falle wäre anzunehmen, daß die Reaktion nur im Sinne der zweiten Auffassung stattgefunden hat.

d) Nachweis der Perjodide in Lösung.

Auch kryoskopische Untersuchungen ließen den Reaktionsverlauf wenigstens in seinem Anfangsstadium erkennen. Die Versuche, die mit dem Benzaldoxim-N-methyläther ausgeführt wurden, sollten zeigen, in welcher Weise der Gefrierpunkt einer Lösung von N-Äther durch Zusatz von Jod beeinflußt wird. Ein Vergleich des nach Zusatz von Jod erhaltenen Gefrierpunkts mit dem der reinen N-Ätherlösung und dem aus den angewandten Mengen N-Äther und Jod additiv berechneten mußte ergeben, inwieweit Jodaddition im Sinne der Bildung der Perjodide stattgefunden hatte.

Die kryoskopischen Bestimmungen wurden in dem bekannten Gefrierapparat nach Beckmann ausgeführt mit Äthylenbromid als Lösungsmittel, welches insofern besonders geeignet schien, als es Jod mit roter Farbe und dem normalen Molekulargewicht J_2 löst. Um jedoch eine möglichst gleichmäßige Abkühlung und scharfe Einstellung des Thermometers zu erzielen, wurde zwischen den Luftmantel, welcher das Gefriergefäß umgibt, und die äußere Kühlflüssigkeit noch ein Behälter mit Benzol eingeschaltet.

Das Benzol wurde durch Eiswasser auf der konstanten Temperatur seines Schmelzpunkts bei 5,4° gehalten, welche für Äthylenbromid, das bei 9,5° schmilzt, die Konvergenztemperatur darstellte. Die Versuche selbst wurden in der Weise ausgeführt, daß man nach einem oder mehreren Einwürfen von N-Äther Jod in die Lösung eintrug und konstatierte, ob und wie sich ihr Gefrierpunkt änderte. Da es darauf ankam, die primären Jodadditionsprodukte nachzuweisen, und diese sehr unbeständig sind, mußte die Ablesung des Gefrierpunkts nach Zusatz von Jod möglichst rasch erfolgen. Um daher keine Zeit mit dem Lösen von festem Jod zu verlieren, wurde dieses in gelöstem Zustand in das Gefriergefäß eingetragen, indem stets mit Hilfe einer Pipette 1 ccm einer Jodäthylenbromidlösung von bekanntem Jodgehalt zugefügt wurde. Entsprechend der hierdurch verursachten Konzentrationsänderung mußte natürlich für den Gefrierpunkt der reinen N-Ätherlösung eine Korrektur angebracht werden, die aus dem bei dem betreffenden Versuch zuletzt gefundenen Wert für das Molekulargewicht des N-Äthers berechnet wurde.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate der kryoskopischen Untersuchungen zusammengestellt. Wie aus der ersten Reihe zu ersehen ist, wurden vier Versuche ausgeführt. Die zweite Kolumne enthält die nach einem oder mehreren Einwürfen von N-Äther erreichte Endkonzentration berechnet auf die Gesamtmenge des Lösungsmittels, die dritte die entsprechende Jodkonzentration; es folgen die Werte für die Erniedrigungen der Lösung des freien N-Äthers, die unter Berücksichtigung der oben angegebenen Korrektur aus den Versuchsdaten abgeleitet wurden. In der fünften Reihe sind die unmittelbar nach Zusatz von Jod erhaltenen Depressionen angegeben, während in der letzten Kolumne die additiv berechneten Depressionen des Systems N-Äther + Jod enthalten sind, wobei für die Depression des N-Äthers wiederum die aus den Versuchen sich ergebenden Werte zugrunde gelegt wurden.

Versuch Nr.	Endkonzentration des N-Äthers	Konzentration des Jods	Berechnete Depression der N-Ätherlösung	Gefundene Depression nach Zusatz von Jod	Additiv berechnete Depression (N.-Äther+Jod)
1	0,76%	0,32%	0,624	0,694	0,776
2	1,65%	0,33%	1,316	1,365	1,473
3	1,88%	0,32%	1,470	1,505	1,619
4	2,53%	0,31%	1,929	1,945	2,076

NB. Die einzelnen Versuchsdaten, aus denen die Werte dieser Tabelle teils berechnet wurden, sind in der Tabelle unten angegeben.[1])

Aus der Tabelle geht hervor, daß in keinem Falle die additiv berechnete Depression erreicht wurde, vielmehr stets eine geringere; es mußte also offenbar Jodaddition stattgefunden haben und zwar im Sinne der Perjodide, da

[1]) Versuchsdaten zu obiger Tabelle.

Versuch Nr.	g Lösungsmittel K = 118	N-Äther Einwürfe g	g Jod zugegeben in 1 ccm des Lösungsmittels	Angabe des Beckmann-Thermometers	Depression	Gefunden Molgew des Methyl-N-äthers (Mol. theor.=135)
1	27,24	—	—	4,453	—	—
	—	0,2261	—	3,778	0,675	145,1
	29,44	—	0,0969	3,759	0,694	—
2	26,32	—	—	4,479	—	—
	—	0,1620	—	3,961	0,518	140,2
	—	0,1565	—	3,491	0,988	144,5
	—	0,1536	—	3,053	1,426	148,4
	28,52	—	0,0969	3,114	1,365	—
3	27,87	—	—	4,454	—	—
	—	0,1690	—	3,951	0,503	142,3
	—	0,2144	—	3,360	1,094	148,4
	—	0,1838	—	2,868	1,586	151,4
	30,07	—	0,0969	2,949	1,505	—
4	28,28	—	—	4,482	—	—
	—	0,1846	—	3,926	0,556	138,5
	—	0,1912	—	3,401	1,081	145,1
	—	0,2047	—	2,870	1,612	150,3
	—	0,1918	—	2,403	2,079	155,0
	30,48	—	0,0969	2,537	1,945	

zur Zeit der Ablesung des Gefrierpunktes etwa 5 Minuten nach Zugabe des Jods noch kein Jodwasserstoff gebildet war, wie mit wässriger Natriumthiosulfatlösung festgestellt werden konnte.

Da die Perjodkörper (N-Äther · J_2), wie an früherer Stelle mitgeteilt worden ist, auf 1 Molekül N-Äther 1 Molekül Jod enthalten, war bei völliger Jodaddition zu erwarten, daß der Gefrierpunkt der N-Ätherlösung nach Zusatz von Jod sich überhaupt nicht änderte, vorausgesetzt, daß die Perjodide monomolekular in Lösung vorhanden sind. Wenn trotzdem durchweg größere Depressionen erhalten wurden, so ist daraus zu schließen, daß die Perjodide in Lösung dissoziiert sind, was bei den oben angegebenen Versuchen auch darin zum Ausdruck kommt, daß — eine Folge des Massenwirkungsgesetzes — bei steigender N-Ätherkonzentration die durch die Dissoziation verursachten Abweichungen der nach Zusatz von Jod gefundenen und der für die N-Ätherlösung berechneten Depressionen geringer wurden. Zu der Annahme, daß die Perjodide monomolekular in Lösung vorhanden sind, ist man schließlich insofern berechtigt, als selbst bei hoher N-Ätherkonzentration keine Werte erhalten wurden, die auf Polymerisation der Perjodide schließen ließen.

In Übereinstimmung mit den früheren Beobachtungen konnten somit die Perjodide auch unmittelbar in der Lösung des Reaktionsgemisches als Zwischenprodukte bei der Bildung der Hydroperjodide charakterisiert werden. Den Reaktionsverlauf auch über die Perjodide hinaus kryoskopisch zu verfolgen, war nicht möglich, da die Hydroperjodide alsbald aus der Äthylenbromidlösung ausfielen, da sie in diesem Lösungsmittel nur wenig löslich sind.

Molekulargewichtsbestimmungen der Jodkörper.

War man auf Grund kryoskopischer Untersuchungen zu der Annahme berechtigt, daß die Perjodide monomolekular in Lösung vorhanden sind, so schien es auch nicht ohne Interesse zu sein, über die Molekulargröße der Hydroperjodide etwas zu erfahren, um so mehr, als Versuche in dieser Richtung früher nicht zum Ziele geführt hatten.[1])

Da die Jodkörper in fast allen indifferenten Lösungsmitteln schwer oder überhaupt nicht löslich sind, war die Anzahl der für kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Frage kommenden Lösungsmittel sehr beschränkt. Chloroform, das zuerst in Betracht gezogen wurde, löste bei der tiefen Temperatur seines Schmelzpunktes die Jodkörper nur noch unbeträchtlich, und Versuche mit Bromoform[2]) ergaben, daß auch in diesem Lösungsmittel die Löslichkeit der Jodkörper für Molekulargewichtsbestimmungen zu gering ist. Nicht anders verhielt sich Äthylenbromid, und auch ein Versuch in flüssigem Jod führte nicht zu dem gewünschten Resultat.

Endlich wurde in Nitrobenzol ein geeignetes Lösungsmittel gefunden, in welchem die Jodkörper sich als hinreichend löslich erwiesen; allerdings mußte man bei diesem wenn auch nur schwach dissoziierenden Lösungsmittel mit Disso-

---

[1]) Vergl. Beckmann u. Ebert, Inaug.-Diss., Leipzig, S. 36.

[2]) Die abnorm hohen Werte für das Molekulargewicht der Jodkörper, die bei mehreren Versuchen mit Bromoform erhalten wurden, waren darauf zurückzuführen, daß keine vollkommene Lösung der angewandten Jodkörper stattgefunden hatte. Die klar erscheinenden rotbraunen Bromoformlösungen erwiesen sich bei näherer Betrachtung unter dem Mikroskop als nicht einheitlich und ließen deutlich ungelöste Partikeln erkennen.

ziationserscheinungen rechnen, die sich bei Molekulargewichtsbestimmungen der Jodkörper um so mehr bemerkbar machen mußten, als diese nach früheren Beobachtungen ohnehin schon Neigung zu dissoziieren zeigen. Die Versuche selbst wurden in dem bekannten Gefrierapparat nach Beckmann ausgeführt, und für das zweimal destillierte Nitrobenzol wurde die Konstante = 70[1]) angenommen.

In den folgenden Tabellen sind zunächst die Resultate von Molekulargewichtsbestimmungen zusammengestellt, die mit den 2:3-Methyl- und Benzyl-N-äther-Jodkörpern in der üblichen Weise vorgenommen wurden.

Molekulargewichtsbestimmungen
des Methyl-N-äther-(2:3)-Jodkörpers vom Fp. 121°.
Mol. theor. 651.

Versuch Nr.	Lösungsmittel g	Jodkörper g	Konzentration %	Gefrierpunktserniedrigung	Gefundenes Mol.-Gew.
1	18,20	0,1851	1,017	0,210	339
		0,3265	1,794	0,363	346
2	16,37	0,0830	0,507	0,114	311
		0,3240	1,979	0,398	348

Molekulargewichtsbestimmung
des Benzyl-N-äther-(2:3)-Jodkörpers vom Fp. 112°.
Mol. theor. 803.

Versuch Nr.	Lösungsmittel g	Jodkörper g	Konzentration %	Gefrierpunktserniedrigung	Gefundenes Mol.-Gew.
1	15,29	0,1922	1,257	0,206	427
		0,3367	2,202	0,337	457
		0,6098	3,988	0,630	443

Wie zu erwarten war, fielen die Werte für die Molekulargewichte zu niedrig aus, sie betrugen nur etwa die Hälfte

[1]) Vergl. Zeitschr. f. physikal. Chem. **60**, 385 (1907).

der von der Theorie geforderten. Die Jodkörper mußten daher in Lösung dissoziiert sein, und, da als Spaltungsprodukte im wesentlichen nur N-Äther, Jodwasserstoff und Jod in Betracht kommen, mußte es nach dem Massenwirkungsgesetz möglich sein, durch Erhöhung der Konzentration eines der Spaltungsprodukte die Dissoziationserscheinungen zurückzudrängen; unter dieser Voraussetzung wurden die folgenden Versuche ausgeführt.

Das Nächstliegende war, die Jodkonzentration zu erhöhen. Es wurde daher in der Weise verfahren, daß man zunächst einen oder mehrere Einwürfe von Jod in das Lösungsmittel (Nitrobenzol) vornahm und erst dann mit dem Eintragen des zu untersuchenden Jodkörpers begann. Eine nach diesem Prinzip ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung des 2 : 3-Benzyl-N-äther-Jodkörpers sei in der folgenden Tabelle mitgeteilt.

Molekulargewichtsbestimmung
des Benzyl-N-äther-(2:3)-Jodkörpers vom Fp. 112°
unter Zusatz von Jod.

Mol. theor. = 803.

Versuch Nr.	Lösungsmittel g	Jod g	Konzentration %	Gefrierpunktserniedrigung	Gef. Mol. (Jod = 254)
1	16,43	0,2157	1,313	0,372	247,0
		0,3755	2,285	0,638	250,8
		Jodkörper g			Gef. Mol. (Jodkörper = 803)
		0,2128	1,295	—0,009	—
		0,4502	2,740	0,051	3761
		0,6010	3,658	0,120	2134

Wie aus der Tabelle ersichtlich, wurden zuerst zwei Einwürfe von reinem Jod gemacht, aus deren Depressionen sich die normalen Werte für das Molekulargewicht $J_2 = 254$ berechnen ließen. Bei dem nun folgenden ersten Einwurf des Jodkörpers wurde eine geringe negative Gefrierpunkts-

erniedrigung erhalten, der zweite und dritte Einwurf ergaben Depressionen, aus denen sich von der Theorie bedeutend abweichende zu hohe Molekulargewichte berechnen ließen. Hiernach hatte an den 2:3-Jodkörper noch weitere Jodaddition stattgefunden, was mit den früher gemachten Erfahrungen übereinstimmt, indem von dem Benzyl-N-äther neben dem 2:3-Jodkörper noch ein höher jodhaltiges Additionsprodukt hatte isoliert werden können, das auf 2 Moleküle N-Äther 5 Atome Jod enthielt. Wie aus den Versuchsdaten weiter hervorgeht, war die Jodaddition bei dem ersten Einwurf des Jodkörpers eine vollkommene und nahm in dem Maße ab, als die Konzentration des Jodkörpers erhöht wurde, worin das Massenwirkungsgesetz deutlich zum Ausdruck kommt.

Wegen der Additionserscheinungen schien es unmöglich, eine Molekulargewichtsbestimmung der 2:3-Jodkörper in der angegebenen Weise mit Erhöhung der Jodkonzentration auszuführen; es lag jedoch nahe, Versuche mit den höher jodhaltigen Additionsprodukten anzustellen, da man annehmen konnte, daß an diese keine weitere Jodaddition stattfinde. Zwei mit verschiedenen Jodkonzentrationen ausgeführte Molekulargewichtsbestimmungen des 2:5-Benzyl-N-äther-Jodkörpers sind im folgenden wiedergegeben.

Molekulargewichtsbestimmungen
des Benzyl-N-äther-(2:5)-Jodkörpers vom Fp. 88°
unter Zusatz von Jod.

Mol. theor. = 1057.

Versuch Nr.	Lösungsmittel g	Jod g	Konzentration %	Gefrierpunktserniedrigung	Gef. Mol. (Jod = 254)
1	19,17	0,2166	1,13	0,325	243,4
		0,4155	2,16	0,610	248,7
		Jodkörper g			Gef. Mol. (Jodkörper = 1057)
		0,1950	1,01	0,050	1424
		0,4167	2,17	0,125	1217

Versuch Nr.	Lösungsmittel g	Jod g	Konzentration %	Gefrierpunktserniedrigung	Gef. Mol. (Jod = 254)
2	18,83	0,2123	1,12	0,312	253,0
		Jodkörper g			Gef. Mol. (Jodkörper = 1057)
		0,2741	1,45	0,110	926
		0,5756	3,05	0,258	829
		0,8643	4,60	0,416	772

Der erste Versuch ergab, wie aus der Tabelle hervorgeht, wider Erwarten zu hohe Werte für das Molekulargewicht des Jodkörpers. Da vollkommene Lösung eingetreten war — die rotbraune Lösung erwies sich auch unter dem Mikroskop als durchaus klar — mußte man annehmen, daß selbst an die 2:5-Jodkörper noch Jod addiert werden kann, wenn auch diese Jodadditionsprodukte nur in Lösung nachgewiesen und, wie frühere Versuche gezeigt haben, nicht isoliert werden können; sie bilden sich nur, wenn Jod in großem Überschuß bei entsprechend hoher Konzentration vorhanden ist. Bei dem zweiten Versuch, der in analoger Weise nur mit geringerer Jodkonzentration ausgeführt wurde, fand keine Jodaddition mehr statt, die vorhandene Jodmenge genügte noch nicht einmal, die Dissoziationserscheinungen zu verhindern; es wurden zu niedrige Molekulargewichte erhalten. Da man somit auch bei den 2:5-Jodkörpern, wenn man die Jodkonzentration erhöhte, mit Additions- und Dissoziationserscheinungen nebeneinander rechnen mußte, so war es klar, daß man unter den gegebenen Bedingungen nicht zu einwandfreien Werten für das Molekulargewicht der Jodkörper kommen konnte.

Man ging deshalb dazu über, die Dissoziation der Jodkörper auf andere Weise, durch Erhöhung der N-Ätherkonzentration zurückzudrängen, wobei man Additionsreaktionen nicht zu befürchten brauchte, soweit nur die 2:3-Jodkörper in Betracht gezogen wurden. Die Versuche,

die in den folgenden Tabellen mitgeteilt sind, wurden im übrigen analog den oben beschriebenen ausgeführt, indem man erst nach mehreren Einwürfen von N-Äther mit dem Eintragen des zu untersuchenden Jodkörpers in die Nitrobenzollösung begann. Es wurden in dieser Weise die Molekulargewichte der 2 : 3-Jodkörper des Benzaldoxim-N-methyl- und -phenyläthers bestimmt.

Molekulargewichtsbestimmungen des Methyl-N-äther-(2 : 3)-Jodkörpers vom Fp. 121° unter Zusatz von Methyl-N-äther.

Mol. theor. = 651.

Versuch Nr.	Lösungsmittel g	Methyl-N-äther g	Konzentration %	Gefrierpunktserniedrigung	Gef. Mol. (Methyl-N-äther = 135)
1	19,85	0,2222	1,119	0,547	143,3
		0,4546	2,290	1,096	146,3
		0,6417	3,233	1,539	147,0
		Jodkörper g			Gef. Mol. (Jodkörper = 651)
		0,1600	0,806	0,102	553
		0,3969	2,000	0,260	538
		0,6237	3,142	0,409	537

Versuch Nr.	Lösungsmittel g	Methyl-N-äther g	Konzentration %	Gefrierpunktserniedrigung	Gef. Mol. (Methyl-N-äther = 135)
2	19,68	0,2316	1,177	0,574	143,5
		0,4421	2,246	1,111	141,5
		0,6703	3,406	1,650	144,5
		0,9069	4,608	2,186	147,6
		1,0533	5,352	2,513	149,1
		Jodkörper g			Gef. Mol. (Jodkörper = 651)
		0,1699	0,863	0,095	636
		0,3784	1,923	0,224	601
		0,5560	2,825	0,320	618

Molekulargewichtsbestimmung des grünen Phenyl-N-äther-(2:3)-Jodkörpers vom Fp. 102°—107° unter Zusatz von Phenyl-N-äther.

Mol. theor. = 775.

Versuch Nr.	Lösungsmittel g	Phenyl-N-äther g	Konzentration %	Gefrierpunktserniedrigung	Gef. Mol. (Phenyl-N-äther = 197)
1	18,43	0,2591	1,406	0,495	198,8
		0,5734	3,111	1,073	203,0
		0,7921	4,298	1,459	206,2
		1,0003	5,427	1,842	206,3
		Jodkörper g			Gef. Mol. (Jodkörper = 775)
		0,1925	1,044	0,136	538
		0,2854	1,549	0,214	507
		0,5188	2,815	0,362	544

Zunächst geht aus den Tabellen hervor, daß die angewandten N-Äther normale Werte in Nitrobenzol ergeben, aber auch die für die Molekulargewichte der Jodkörper gefundenen Zahlen stimmen genügend mit den für einfache Moleküle berechneten Werten überein, sodaß die 2:3-Jodkörper des Methyl- und Phenyl-N-äthers als monomolekular anzusprechen sind. Wie ein Vergleich der beiden mit dem Methyl-N-äther-Jodkörper ausgeführten Versuche lehrt, kann durch Steigerung der N-Ätherkonzentration eine wesentliche Verbesserung der Werte herbeigeführt werden, was mit der Annahme der Dissoziation der gelösten Jodkörper vollkommen im Einklang steht.

Die gleiche Methode auch auf die höher jodhaltigen Additionsprodukte anzuwenden, schien nicht möglich, da sie, wie an früherer Stelle schon erwähnt worden ist, bei Gegenwart von freiem N-Äther Jod abgeben und in die entsprechenden 2:3-Jodkörper übergehen; doch ist man berechtigt, in Analogie zu den 2:3-Jodkörpern auch für sie einfache Molekularformeln anzunehmen.

Zusammenfassung.

Den vorliegenden Untersuchungen lag die von Beckmann und seinen Schülern zuerst beobachtete Additionsreaktion zwischen N-Alkylaldoximen und Jod zugrunde. Sie wurde auf den Benzaldoxim-N-benzyl-, methyl- und phenyläther angewandt, und es wurden hierbei als Endprodukte teilweise schon früher dargestellte Jodkörper erhalten, die endgültig als Hydroperjodide charakterisiert werden konnten von der allgemeinen Formel:

$$(C_6H_5CH{-}NR)_2 \cdot HJ \cdot J_2 \text{ resp. } (C_6H_5CH{-}NR)_2 \cdot HJ \cdot J_4.$$

Bei der Darstellung der Jodkörper des Methyl- und Phenyl-N-äthers wurden Beobachtungen gemacht, die auf Isomerieerscheinungen schließen ließen, indem diese N-Äther Hydroperjodide lieferten, die bei gleicher Zusammensetzung verschiedene charakteristische Färbung zeigten. Das optische Verhalten der Hydroperjodide in organischen Lösungsmitteln bestätigte von neuem die von Beckmann aufgestellte Theorie der Jodlösungen und ließ auf weitgehende Dissoziation der gelösten Hydroperjodide schließen. Diese Eigenschaft der Jodkörper konnte auch durch kryoskopische Untersuchungen bewiesen werden und mußte bei Molekulargewichtsbestimmungen, die die Hydroperjodide als monomolekular erkennen ließen, besonders berücksichtigt werden.

Die Hydroperjodide wurden auch synthetisch dargestellt aus entsprechenden Jodhydraten, die bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf die N-Äther entstanden. Die drei

zur Untersuchung herangezogenen N-Äther lieferten hierbei analoge Verbindungen:

$$\text{Halbjodhydrate} = (C_6H_5CH{-}NR)_2 \cdot HJ \text{ und}$$

$$\text{Monojodhydrate} = (C_6H_5CH{-}NR) \cdot HJ.$$

Während man die Halbjodhydrate direkt durch Anlagerung von Jod in die entsprechenden Hydroperjodide überführen konnte:

$$(C_6H_5CH{-}NR)_2 \cdot HJ + J_2 = (C_6H_5CH{-}NR)_2 \cdot HJ \cdot J_2,$$

gelang dies bei den Monojodhydraten nur unter Zugabe der von der Theorie geforderten Menge freien N-Äthers nach der Bildungsgleichung:

$$(C_6H_5CH{-}NR) \cdot HJ + C_6H_5CH{-}NR + J_2 = (C_6H_5CH{-}NR)_2 \cdot HJ \cdot J_2.$$

Einen Einblick in den Verlauf der zwischen N-Äthern und Jod stattfindenden Additionsreaktion gestatteten schließlich noch die Perjodide, die primär bei der Einwirkung von Jod auf die N-Äther entstanden und im Gegensatz zu den Hydroperjodiden keinen Jodwasserstoff enthielten. Sie waren als Zwischenprodukte bei der Bildung der Hydroperjodide aufzufassen und stellten Jodanlagerungsverbindungen dar, deren Zusammensetzung bei den drei untersuchten N-Äthern die gleiche war:

$$C_6H_5CH{-}NR \cdot J_2.$$

Kryoskopische Untersuchungen ließen ihre Bildung auch in gelöstem Zustand erkennen und machten es zugleich wahrscheinlich, daß, wie die Hydroperjodide, auch die Perjodide monomolekular in Lösung vorhanden sind.

Lebenslauf.

Ich, Hugo Wilhelm Boßelmann, evang. Konfession, bin geboren zu Darmstadt am 19. April 1887 als Sohn des Kaufmanns Carl Boßelmann. Von Ostern 1896 an besuchte ich das Ludwig Georg-Gymnasium zu Darmstadt, das ich Ostern 1905 mit dem Reifezeugnis verließ. Von da an widmete ich mich dem Studium der Chemie im ersten Semester an der Universität Genf, im zweiten an der Universität Heidelberg. Im dritten und vierten Semester besuchte ich die Universität Gießen, wo ich den anorganischen Teil des Verbandsexamens erledigte. Im fünften Semester war ich an der Universität München, im sechsten an der Technischen Hochschule zu Darmstadt immatrikuliert; hier bestand ich den organischen Teil des Verbandsexamens. Vom Sommersemester 1908 an war ich im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig mit der Ausführung meiner Promotionsarbeit beschäftigt.